



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 520 938 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **92810397.7**

(51) Int. Cl.⁵ : **G03C 1/815**

(22) Anmeldetag : **26.05.92**

(30) Priorität : **03.06.91 CH 1643/91**
04.09.91 CH 2601/91

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
30.12.92 Patentblatt 92/53

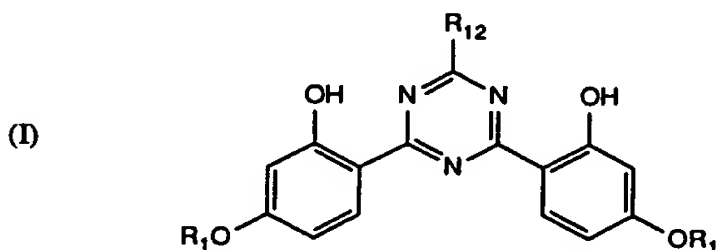
(64) Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT NL

(71) Anmelder : **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder : **Leppard, David G., Dr.**
Route de Bourguillon 6
CH-1723 Marly (CH)
Erfinder : **Burdeska, Kurt, Dr.**
Laufenburgerstrasse 30
CH-4058 Basel (CH)
Erfinder : **Slongo, Mario, Dr.**
Sägetrainweg 6
CH-1712 Taffers (CH)

(54) **UV-Absorber enthaltendes photographisches Material.**

(57) Photographisches Material wird beschrieben, das auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine Protektionsschicht enthält, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht, beziehungsweise oberhalb der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel



entspricht, worin die Reste R₁ und R₁₂ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

EP 0 520 938 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neues photographisches Material, das UV-Absorber, insbesondere vom Bis-2-hydroxyphenyltriazinytyp enthält.

Bisher in photographischen Materialien als UV-Absorber verwendete Hydroxyphenylbenztriazole zeigten den Nachteil, dass ihre eigene Stabilität gegen Licht unzureichend war. Aus diesem Grund nimmt die Wirk-
 5 samkeit dieser UV-Absorber mit zunehmender Belichtung ab. Ferner haben in vielen Fällen mangelnde chemische Stabilität, geringe Löslichkeit, zu hohe Eigenfarbe oder zu niedriger Extinktionskoeffizient der Triazine ihre Anwendung in photographischen Materialien verhindert.

Es wurde nun eine Gruppe von Triazin-UV-Absorbern gefunden, die sich überraschenderweise weitgehend frei von solchen Nachteilen erweisen. Sie zeigen eine verbesserte Eigenlichtstabilität und besitzen die
 10 Eigenschaft, Bildfarbstoffe und Farbkuppler besser gegen Lichteinwirkung zu schützen als dies mit den üblicherweise in photographischen Materialien verwendeten Hydroxyphenylbenztriazolen und Triazinen möglich war. Insbesondere ist diese Gruppe von Triazinen geeignet, die Stabilität der Magenta- und Cyanschicht photographischer Materialien zu erhöhen, indem sie z.B. in Schichten, welche über der Magenta- oder Cyanschicht angebracht sind, oder direkt in die Cyanschicht eingelagert werden.

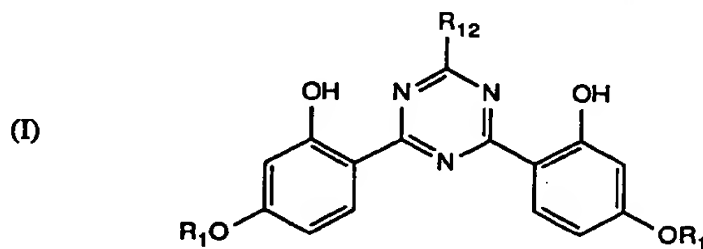
Die erfindungsgemässen UV-Absorber können für alle Arten photosensitiven Materials verwendet werden. Beispielsweise können sie für Farbpapier, Farbumkehrpapier, Direkt-Positiv-Farbmateriale, Farbnegativfilm, Farbposi-
 15 tivfilm, Farbumkehrfilm und weitere eingesetzt werden. Unter anderem werden sie bevorzugt für photosensitives Farbmateriale, welches ein Umkehrsubstrat enthält oder welches Positive bildet, verwendet.

Ferner können diese Triazine mit Vorteil mit UV-Absorbern vom Hydroxyphenylbenztriazoltyp, insbesondere bei Raumtemperatur flüssigen Vertretern hiervon (vgl. beispielsweise US-A-4,853,471, US-A-4,973,702, US-A-4,921,966 und US-A-4,973,701) kombiniert werden. Solche Kombinationen erlauben eine beträchtliche Reduktion der Oelmenge, die zur Einarbeitung der UV-Absorber in die betreffende photographische Schicht notwendig ist. Daraus resultiert eine geige Schichtdicke oder, bei konstant gehaltener Schichtdicke, eine höhere Konzentration an UV-Absorber.

Auch Kombinationen der Triazine mit anderen Typen von UV-Absorbern wie Benzophenonen, Oxaniliden, Cyanoacrylaten, Salicylsäureestern, Acrylnitrile oder Thiazolinen eignen sich zur Verwendung in photographischen Materialien.

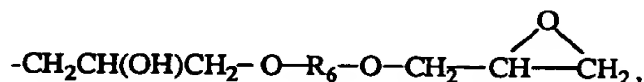
Insbesondere lassen sich photographische Materialien ähnlich solchen, wie sie in US-A-4,518,686 beschrieben sind, mit gutem Erfolg stabilisieren.

Gegenstand vorliegender Anmeldung ist somit photographisches Material enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rot empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht, beziehungsweise oberhalb der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel
 35



entspricht, worin

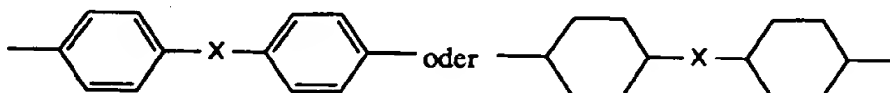
die Reste R₁ unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert mit Hydroxyl, Alkenoxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, -CO₂H, -CO₂R₂ und/oder -O-COR₆ durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl oder Glycidyoxyalkyl mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, eine Gruppe der Formel
 50



Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Alkylteil, -COR₇, -SO₂R₈ oder -CH₂

CH(OH)R₉ sind, wobei R₂ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Alkylphenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Furfuryl oder ein Rest der Formel -CH₂CH(OH)R₉ ist,

R₅ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist, R₆ Alkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder eine Gruppe der Formel



ist,

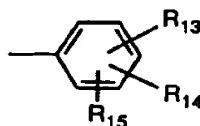
R₇ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist,

R₈ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und

R₉ Phenylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder ein Rest der Formel -CH₂OR₁₁ ist, wobei X-O-, -S-, -SO₂-, -CH₂- oder -C(CH₃)₂- ist und

R₁₁ Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Toly ist, und

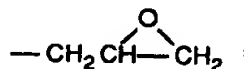
R₁₂ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Cyclohexyl oder eine Gruppe der Formel



oder OR₁₆ ist, worin

R₁₃, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Halogen sind, und R₁₆ Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert mit Phenoxy, Benzyloxy oder -CO₂R₈ ist, wobei R₈ die angegebene Bedeutung hat;

oder die Reste R₁ unabhängig voneinander ein Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z,



-CH₂COR_y oder -CH₂COCH₂OR_z sind, wobei

R_x H, -COR₈, -COOR_w oder -SiR_pR_qR_r,

R_y C₁-C₁₈-Alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-Alkyl,

R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, -COR₈ oder durch Sauerstoff

unterbrochenes C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl,

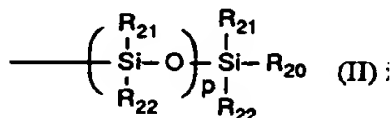
R₈ C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl,

R_w C₁-C₄-Alkyl und

R_p, R_q und R_r unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder

die Reste R₁ unabhängig voneinander eine Gruppe G-II sind,

wobei II eine Gruppe der Formel

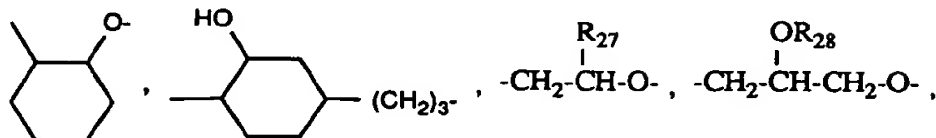


ist

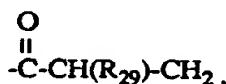
und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_q-O-$, $-(CH_2)_q-O-R_{26}-$, $-(CH_2)_q-CO-X-(CH_2)_r-$, $-(CH_2)_q-CO-X-(CH_2)_r-O-$,

5



10



15

$-CH_2-CH(OH)-CH_2-Y-(CH_2)_q-$,

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

R_{26} C_1-C_{12} -Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

20

R_{27} C_1-C_{12} -Alkyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, C_2-C_{13} -Alkoxymethyl,

C_8-C_9 -Cycloalkoxymethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

R_{28} eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

R_{29} Wasserstoff oder Methyl ist,

X-O- oder $-NR_{23}-$ bedeutet, worin R_{23} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder eine Gruppe $-(CH_2)_3-G-II$ oder $-(CH_2)_3-$

25

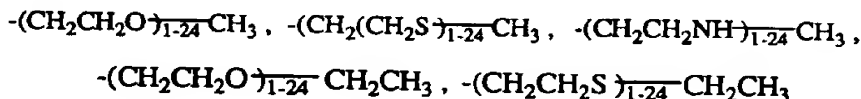
O-G-II bedeutet,

Y-O- oder $-NH-$ bedeutet,

R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander C_1-C_{18} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C_1-C_{18} -Alkoxy bedeuten.

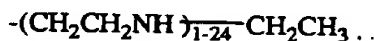
Bedeutet Substituenten in den Verbindungen der Formel (I) Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, so kommen hierfür Reste wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl sowie entsprechende verzweigte Isomeren in Frage. Alkylreste mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, die durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochen sind, sind beispielsweise

35



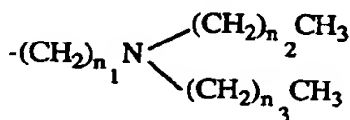
und

40



Alkenylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen können ein- oder, ab 4 Kohlenstoffatomen, mehrfach ungesättigt sein. Dialkylaminoalkylreste mit insgesamt 4 bis 16 Kohlenstoffatomen können beispielsweise durch die Formel

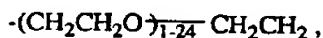
45



50

wiedergegeben werden, wobei die Summe von n_1 , n_2 und n_3 4 bis 16 ergibt, Alkylreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen können von entsprechenden Alkylresten abgeleitet werden. Durch Sauerstoff unterbrochene Alkylreste mit 4 bis 50 Kohlenstoffatomen können z.B. der Formel

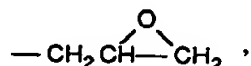
55



entsprechen.

Vorzugsweise werden solche Verbindungen der Formel (I) verwendet, worin die Reste R_1 unabhängig voneinander ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OR}_x)\text{R}_y$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$,

5



$-\text{CH}_2\text{COR}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OR}_z$ bedeuten, wobei

R_x H, $-\text{COR}_s$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_r$,

10 R_y $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl,

R_z $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $-\text{COR}_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ -Hydroxyalkyl,

R_s $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl oder Phenyl,

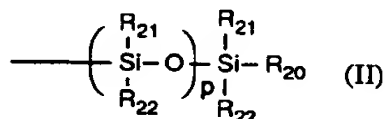
R_w $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und

15 R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder

die Reste R_1 unabhängig voneinander eine Gruppe G-II bedeuten,

wobei II eine Gruppe der Formel

20

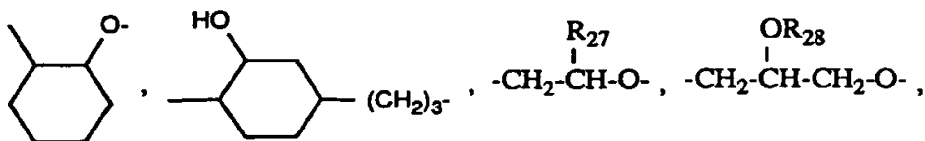


25

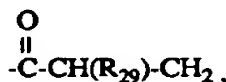
ist
und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_q\text{-O-R}_{26}-$, $-(\text{CH}_2)_q\text{-CO-X-(CH}_2)_r-$, $-(\text{CH}_2)_q\text{-CO-X-(CH}_2)_r\text{-O-}$,

30



35



40

$-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-Y-(CH}_2)_q-$,

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

R_{26} $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

45 R_{27} $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_8$ -Cycloalkyl, Phenyl, $\text{C}_2\text{-C}_{13}$ -Alkoxyethyl, $\text{C}_6\text{-C}_8$ -Cycloalkoxyethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

R_{28} eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

R_{29} Wasserstoff oder Methyl ist,

X -O- oder $-\text{NR}_{23}-$ bedeutet, worin R_{23} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl oder eine Gruppe $-(\text{CH}_2)_3\text{-G-II}$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{-O-G-II}$ bedeutet,

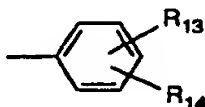
50

Y -O- oder $-\text{NH}-$ bedeutet,

R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkoxy bedeuten; und

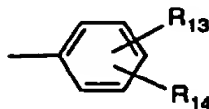
R_{12} Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel

55



oder -OR₁₈ ist, vorzugsweise ist R₁₂ eine Gruppe der Formel

5



worin

10 R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Chlor sind, und R₁₈ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen, bei welchen die Reste R₁ unabhängig voneinander Reste der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z, -CH₂COR_y oder -CH₂COCH₂OR_z bedeuten, wobei R_x H, -COR₆, -COOR_w oder -SiR_pR_qR_r,

15 R_y C₁-C₈-Alkyl,

R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Benzyl, -COR₆ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl,

R₆ C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl,

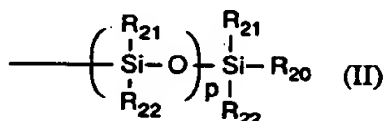
R_w C₁-C₄-Alkyl und

20 R_p, R_q und R_r unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl bedeuten; oder

R₁ eine Gruppe G-II bedeuten,

wobei II eine Gruppe der Formel

25

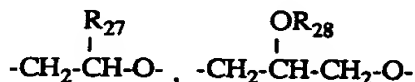


30 ist
und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:

-(CH₂)_q-, -(CH₂)_q-O-, -(CH₂)_q-CO-X-(CH₂)_r-,

35



40 oder -CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,

worin q und r unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 und p 0-50 sind,

R₂₇ Methyl, Phenyl, C₃-C₉-Alkoxymethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

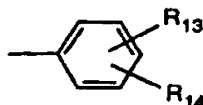
R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

X und Y -O- bedeuten,

45 R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, Phenyl oder C₁-C₈-Alkoxy bedeuten; und

R₁₂ eine Gruppe der Formel

50



ist, worin

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Chlor sind.

55 Besonders bevorzugt werden solche Verbindungen der Formel (I) verwendet, worin die Reste R₁ unabhängig voneinander einen Rest der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y oder -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z bedeuten, wobei

R_x H, -COR₆, -COOCH₃ oder -Si(CH₃)₂R_n,

R_y C₁-C₈-Alkyl,

R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, $-\text{COR}_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

R_s C_1 - C_4 -Alkyl oder C_2 - C_4 -Alkenyl und

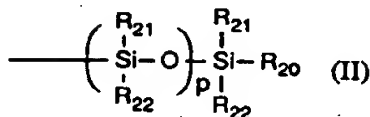
R_r C_1 - C_6 -Alkyl

5 bedeuten; oder

R_1 eine Gruppe G-II ist,

wobei II eine Gruppe der Formel

10



15

ist

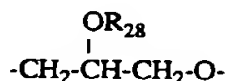
und

p 0 ist,

G eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(\text{CH}_2)_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{O}$,

$-\text{CH}_2\text{COOCH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)\text{O}$,

20



25

oder

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_5$,

R_{28} $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2R_{22}$ bedeutet,

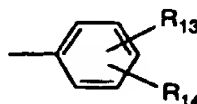
R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl und

30

R_{22} C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten; und

R_{12} eine Gruppe der Formel

35



ist, worin

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Chlor sind.

40

Ganz besonders bevorzugt werden solche Verbindungen der Formel (I) verwendet, worin die Reste R_1 unabhängig voneinander einen Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$ bedeuten, wobei

R_x H, $-\text{COR}_s$, $-\text{COOCH}_3$ oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2R_r$,

R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, $-\text{COR}_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

45

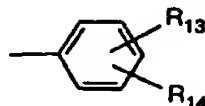
R_s C_1 - C_4 -Alkyl oder C_2 - C_4 -Alkenyl und

R_r C_1 - C_6 -Alkyl

bedeuten; und

R_{12} eine Gruppe der Formel

50



55

ist, worin

R_{13} Wasserstoff und R_{14} Wasserstoff, Methyl oder Chlor sind.

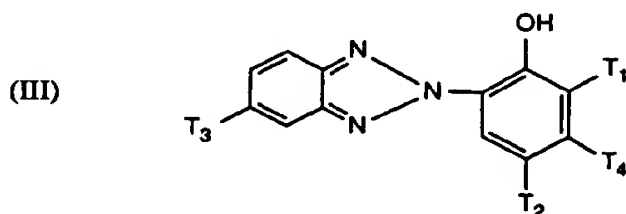
Vorzugsweise enthält das erfindungsgemässe Material zwischen den Silberhalogenidemulsionsschichten Gelatinezwischen-schichten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemässe Material eine weitere Schicht mit einem UV-Absorber der Formel (I), welche zwischen der grün- und rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist.

Gute Ergebnisse werden auch erzielt, wenn der UV-Absorber der Formel (I) zusätzlich in der rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist.

In der Schicht zwischen der grün- und rottempfindlichen Schicht und/oder in der rottempfindlichen Schicht können mit Vorteil anstelle der UV-Absorber der Formel (I) Benz- triazolverbindungen verwendet werden.

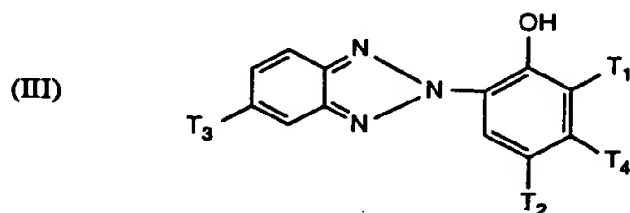
Vorzugsweise entsprechen diese Benztriazolverbindungen (HBT) der Formel



worin T_1 , T_2 und T_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind, und T_4 Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (III), welche bei Zimmertemperatur flüssig sind.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch photographisches Material enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass (a) der UV-Absorber der Formel



entspricht, worin T_1 , T_2 und T_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T_4 Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist, und (b) das Material mindestens eine weitere Schicht aufweist, welche einen UV-Absorber der Formel (I) enthält.

Vorzugsweise ist die weitere Schicht zwischen der grün- und rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das photographische Material zusätzlich in der rottempfindlichen Schicht einen UV-Absorber der Formel (I). Es kann ferner vorteilhaft sein, wenn in der weiteren Schicht oder in der rottempfindlichen Schicht der UV-Absorber der Formel (I) durch einen solchen der Formel (III) ersetzt wird; dabei soll aber wenigstens eine Schicht einen UV-Absorber der Formel (I) enthalten.

Bevorzugte photographische Materialien enthalten zwischen den Silberhalogenidemulsionsschichten Gelatinezwischen-schichten.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das photographische Material auf einem Träger mindestens 2 Silberhalogenidemulsionsschichten mit einer zwischen diesen Schichten liegenden Schicht mit einem UV-Absorber, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel (I) entspricht. Vorzugsweise handelt es sich bei den beiden Silberhalogenidemulsionsschichten um eine grünempfindliche und eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht. Ferner wird ein entsprechendes Material bevorzugt, worin zusätzlich die rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (I) oder (III) enthält.

Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft photographisches Material, das auf ei-

nem Träger eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine blauempfindliche und/oder grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (I) enthält. Vorzugsweise enthält es zwischen der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und dem Träger eine Schicht mit einem UV-Absorber der Formel (III).

Des weiteren kann es vorteilhaft sein, wenn alle oder ein Teil der besagten Schichten, welche einen UV-Absorber enthalten können, eine Mischung aus den UV-Absorbern der Formeln (I) und (III) aufweisen.

Bevorzugt sind solche photographischen Materialien, welche als Silberhalogenid in der blauempfindlichen, grünempfindlichen und/oder rotempfindlichen Schicht Silberchloridbromid, welches mindestens zu 90 mol % aus Silberchlorid besteht, enthalten.

Desweiteren sind photographische Materialien bevorzugt, welche die Silberhalogenidemulsionsschichten in der Reihenfolge blauempfindliche, grünempfindliche und rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten.

Die erfindungsgemässen photographischen Materialien bieten gegenüber Materialien mit Benzotriazol-UV-Absorbern den Vorteil, dass die UV-Absorber der Formel (I) in einer vergleichsweise geringen Menge benötigt werden, um einen ausreichenden Schutz gegen UV-Strahlung zu gewährleisten. Dies bedeutet, dass die Dicke der Schichten, in die die UV-Absorber der Formel (I) eingelagert werden, sehr dünn sein können, was sich z.B. auf die Schärfe der mit diesem Material hergestellten Abbildungen positiv auswirkt. Offensichtlich ergibt dann die Verwendung einer vergleichbaren Menge UV-Absorber einen noch besseren Schutz.

Typische und bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

(1a)

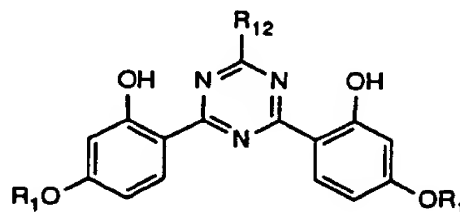
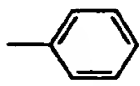
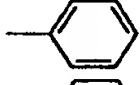
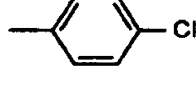
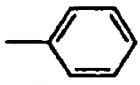
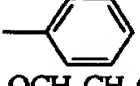
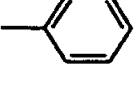
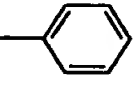
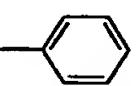
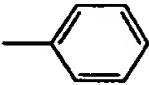
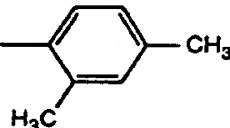
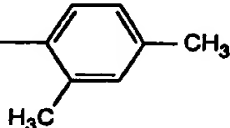
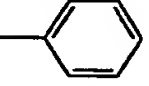
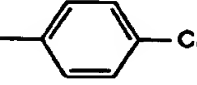
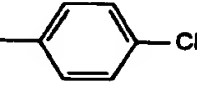
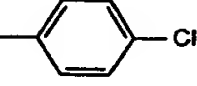



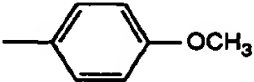
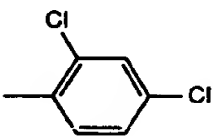
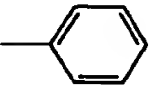
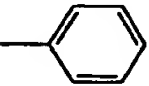
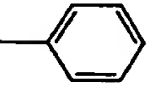
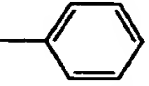
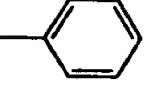
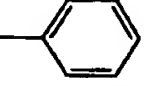
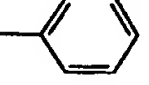
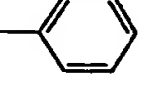
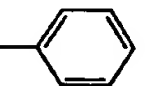
Tabelle 1

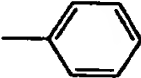
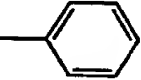
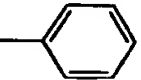
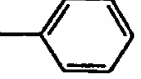
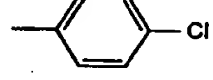
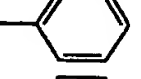
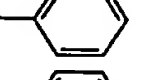
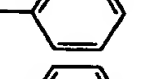
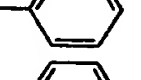

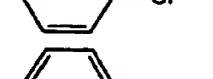


5	Verb. Nr.	R ₁₂	R ₁
10	(3)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
15	(4)		-CH(C ₃ H ₇) ₂
	(5)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
20	(6)		-C ₈ H ₁₇
	(7)	-CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
	(8)	-OCH ₃	-CH ₂ COOCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
25	(9)	-OCH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
	(10)	-OCH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
	(11)	-CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
30	(12)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
	(13)	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅
35	(14)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₁ H ₂₃ /C ₁₃ H ₂₇
	(15)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-C ₆ H ₁₃
40	(16)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃)C ₃ H ₇
	(17)	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-CH ₃
45	(18)	-OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	-CH ₃
	(19)	-OCH ₂ CH ₂ OC ₃ H ₇	-CH ₃
	(20)	-OC ₈ H ₁₇	-CH ₃
	(21)	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ C ₂ H ₅	-CH ₃
50	(22)	-OCH ₂ CH ₂ OC ₉ H ₇	-C ₂ H ₅

55

5	Verb. Nr.	R ₁₂	R ₁
	(23)	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-C ₂ H ₅
	(24)	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
10	(25)	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅	-CH ₃
	(26)	-OCH ₃	-(CH ₂) ₃ CO-OC ₂ H ₅
	(27)	-OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	-CH ₂ CO-OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
	(28)	-CH ₃	-(CH ₂) ₃ CO-OC ₂ H ₅
15	(29)	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-C ₃ H ₇
	(30)	-OC ₈ H ₁₇	-C ₂ H ₅
	(31)	-OC ₄ H ₉	-C ₂ H ₅
20	(32)	-O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
	(33)		-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OC ₄ H ₉
25	(34)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
30	(35)		-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OC ₄ H ₉
35	(36)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC(CH ₃) ₄
	(37)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
40	(38)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₃ H ₂₇ /
45			-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₅ H ₃₁
	(39)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₂ H ₂₅ /
50			-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₄ H ₂₉

55

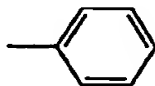
5	Verb. Nr.	R ₁₂	R ₁
10	(40)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
	(41)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
15	(42)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉
20	(43)		-CH ₂ CH(OCOC ₄ H ₉)CH ₂ OC ₄ H ₉
25	(44)		-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
30	(45)		-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ OC ₂ H ₅
	(46)		-CH ₂ CH[OCOC(CH ₃) ₃]CH ₂ OC ₂ H ₅
35	(47)		-CH ₂ CH(OCOOCH ₂)CH ₂ OC ₄ H ₉
40	(48)		-CH ₂ CH(OCOOCH ₃)CH ₂ OC ₂ H ₅
	(49)		-CH ₂ CH ₂ OCOC(CH ₃) ₃
45	(50)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉ / -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
50	(51)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₂ H ₅ / -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉

5	Verb. Nr.	R ₁₂	R ₁
10	(52)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉ / -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
15	(53)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₄ H ₉ / -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC(CH ₃) ₃ / -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉
20	(54)		-CH ₂ COCH ₂ OC ₄ H ₉
25	(55)		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₄ H ₉)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂]
30	(56)		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₄ H ₉)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂]
35	(57)		-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₃) ₃
40	(58)		-CH ₂ CH(OH)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₃]
45	(59)		-CH ₂ COOCH ₂ Si(CH ₃) ₃
50	(60)		-CH ₂ CH{CH ₂ OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₃]}OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₃]
	(61)		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₄ H ₉)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₃]
	(62)		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₄ H ₉)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₃]
	(63)		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₂ H ₅)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂]
	(64)		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₂ H ₅)OSi(CH ₃) ₂ [C(CH ₃) ₃]

Verb. R₁₂
Nr.R₁

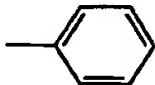
5

(65)



10

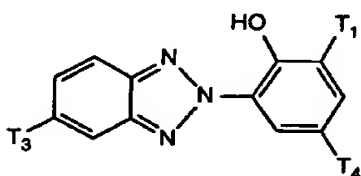
(66)



15

Beispiele der Verbindungen der Formel (III) sind:

20



25

HBT-Nr.

T₁T₄T₃

HBT-1

H

CH₃

H

HBT-2

H

C(CH₃)₃

H

30

HBT-3

C(CH₃)₃CH₃

Cl

HBT-4

C(CH₃)₃C(CH₃)₃

Cl

HBT-5

C(CH₃)₂C₂H₅C(CH₃)₂C₂H₅

H

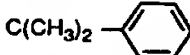
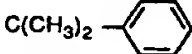
HBT-6

CH(CH₃)C₂H₅C(CH₃)₃

H

35

HBT-7



H

HBT-8

C(CH₃)₃CH₂CH₂COOC₈H₁₇

Cl

HBT-9

C(CH₃)₃

(Isomere)

CH₂CH₂COOC₈H₁₇

H

40

HBT-10

C₁₂H₂₅ (Isomere)*CH₃

H

45

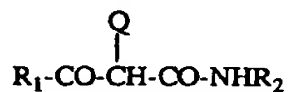
* Hauptprodukt

50

Im erfindungsgemässen Material verwendbare Gelbkuppler sind vorzugsweise Verbindungen der Formel

A

55

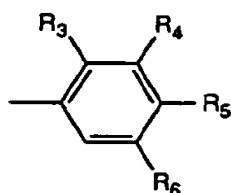


(A),

worin R₁ Alkyl oder Aryl ist, R₂ Aryl ist und Q Wasserstoff oder eine Gruppe ist, die durch Reaktion mit dem

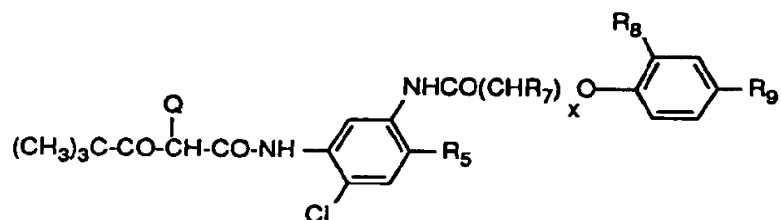
oxidierten Entwickler abgespalten werden kann.

Eine Gruppe von Gelbkupplern sind solche Verbindungen der Formel A, in denen R_1 t-Butyl ist und R_2 eine Gruppe der Formel



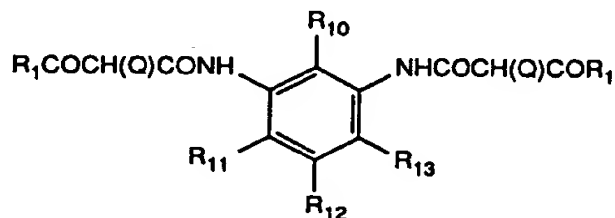
ist, worin R_3 Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy bedeutet und R_4 , R_5 und R_6 Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxy, Alkoxycarbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfon- oder Sulfamoylgruppe, eine Alkylsulfonaminogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten.

Vorzugsweise sind R_3 Chlor, R_4 und R_5 Wasserstoff und R_6 eine Acylaminogruppe. Hierzu gehören auch die Verbindungen der Formel



worin x 0-4 ist, R_7 Wasserstoff oder Alkyl bedeutet und R_8 und R_9 Alkyl sind.

Eine andere Gruppe von Gelbkupplern entspricht der Formel B



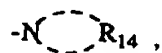
(B),

worin R_{10} Wasserstoff, Halogen oder Alkoxy ist,

R_{11} , R_{12} und R_{13} Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, Carboxyl, Alkoxycarbonyl, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfongruppe, Sulfamoylgruppe, Sulfonamidogruppe, Acylaminogruppe, Ureidogruppe oder Aminogruppe bedeuten und R_1 und Q die oben angegebene Bedeutung haben.

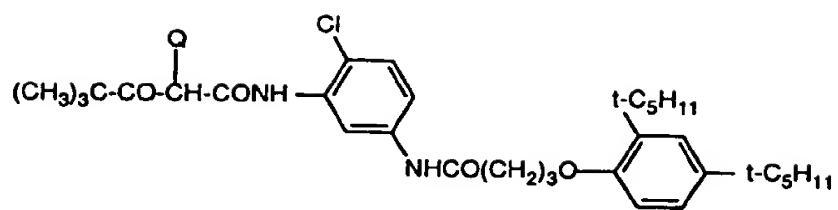
Dazu gehören Verbindungen der Formel B, in denen R_1 t-Butyl ist, R_{10} Chlor ist, R_{11} und R_{13} Wasserstoff sind und R_{12} Alkoxycarbonyl ist.

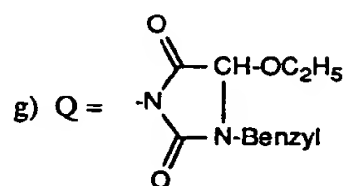
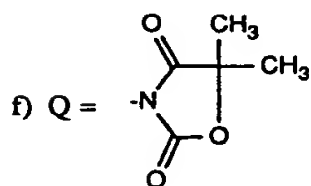
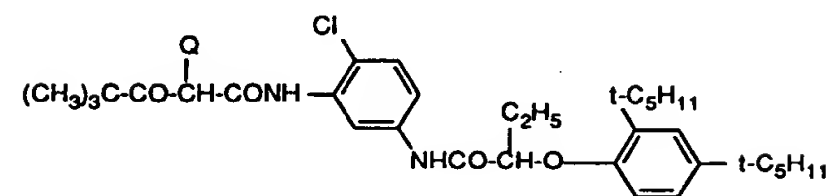
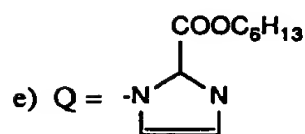
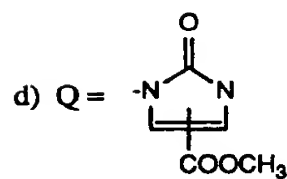
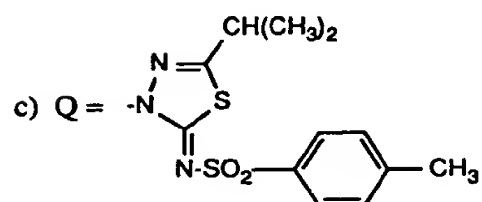
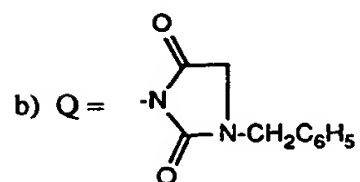
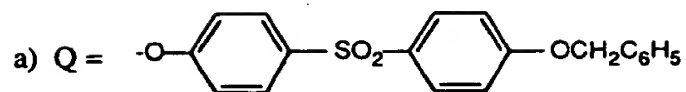
In den Verbindungen der Formel A und B kann die Abgangsgruppe Q Wasserstoff sein oder sie ist eine heterocyclische Gruppe

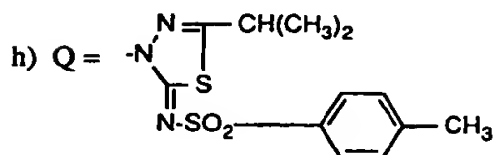
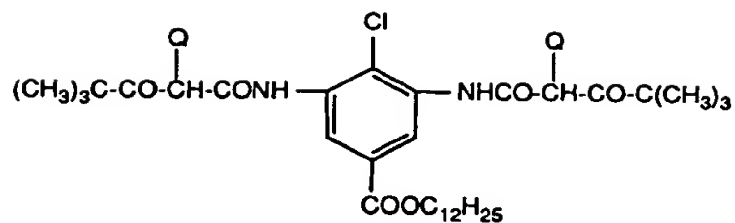


worin R_{14} eine organische zweiwertige Gruppe ist, die den Ring zu einem 4-7-gliedrigen Ring ergänzt, oder Q ist eine Gruppe $-OR_{15}$, worin R_{15} Alkyl, Aryl, Acyl oder ein heterocyclischer Rest ist.

Typische Beispiele für gebräuchliche Gelbkuppler sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



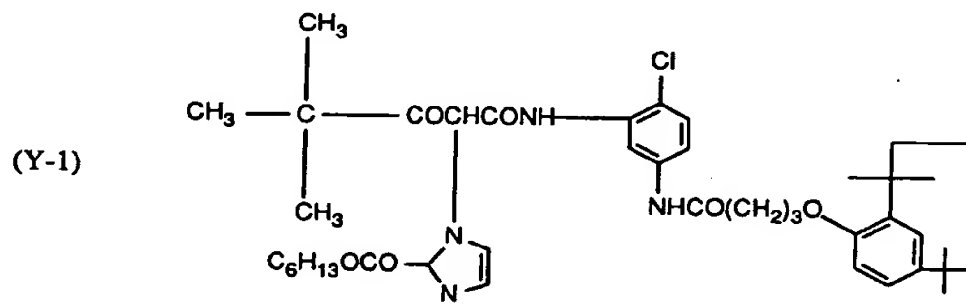




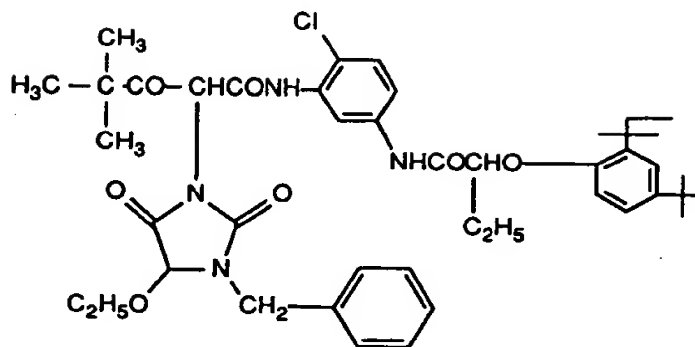
Weitere Beispiele für Gelbkuppler sind zu finden in den US-A 2,407,210, 2,778,658, 2,875,057, 2,908,513, 2,908,573, 3,227,155, 3,227,550, 3,253,924, 3,265,506, 3,277,155, 3,408,194, 3,341,331, 3,369,895, 3,384,657, 3,415,852, 3,447,928, 3,551,155, 3,582,322, 3,725,072, 3,891,445, 3,933,501, 4,115,121, 4,401,752 und 4,022,620, in den DE-A 1,547,868, 2,057,941, 2,162,899, 2,163,813, 2,213,461, 2,219,917, 2,261,361, 2,261,362, 2,263,875, 2,329,587, 2,414,006 und 2,422,812, in den GB-A 1,425,020 und 1,077,874 und in JP-A-88/123,047 und in EP-A-447,969.

Die Gelbkuppler werden üblicherweise in einer Menge von 0,05-2 Mol und vorzugsweise 0,1-1 Mol pro 25 Mol Silberhalogenid verwendet.

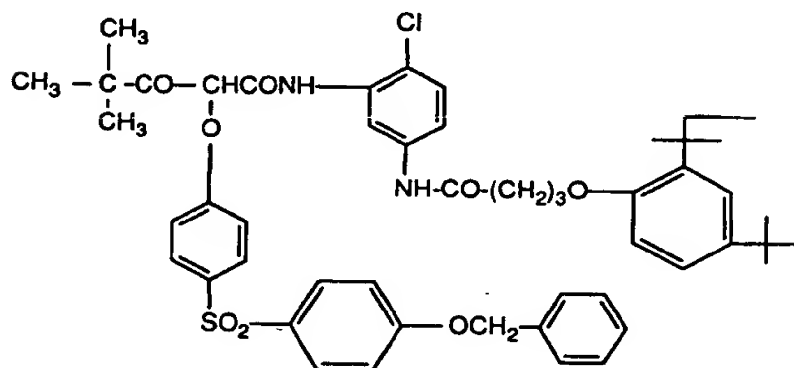
Typische und bevorzugte Gelbkuppler entsprechen den Formeln:



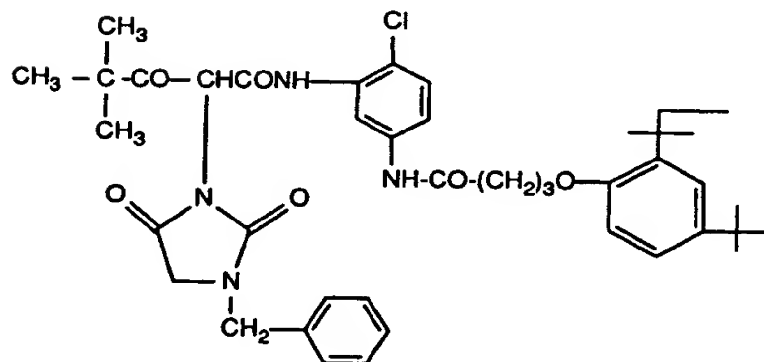
(Y-2)



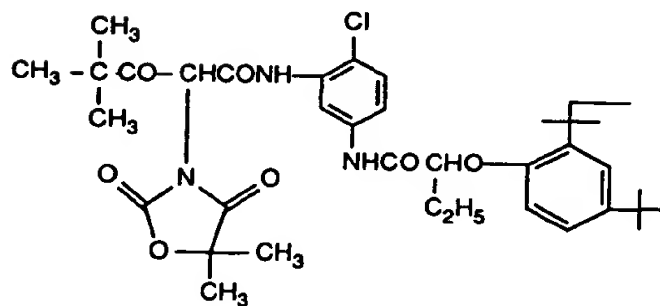
(Y-3)

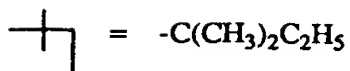


(Y-4)

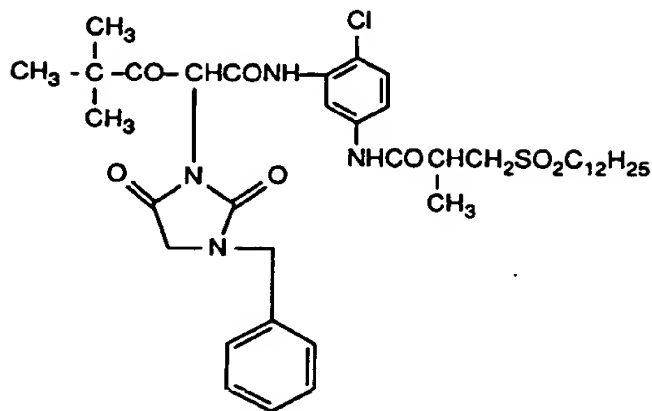


(Y-5)

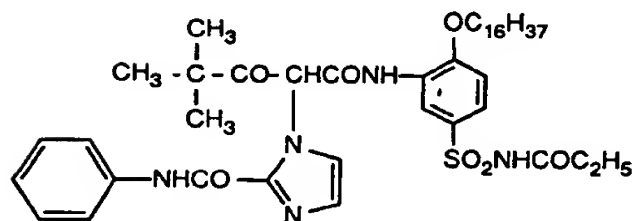




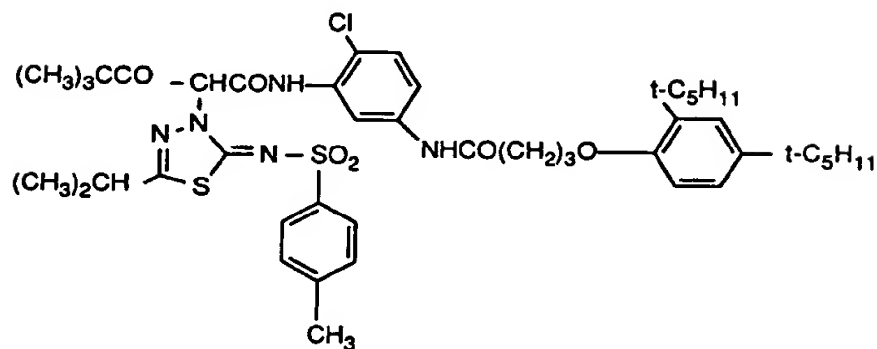
(Y-6)



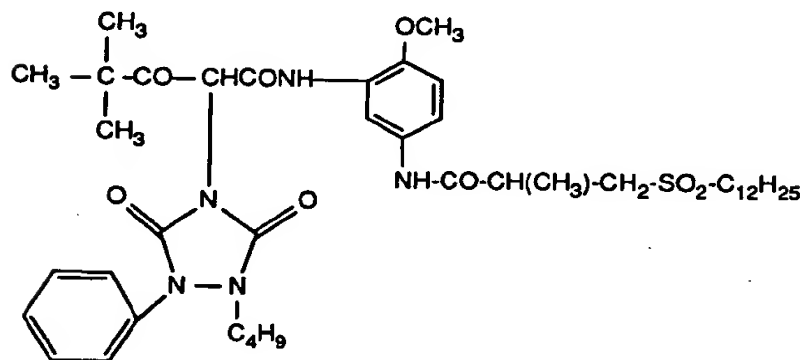
(Y-7)



(Y-8)



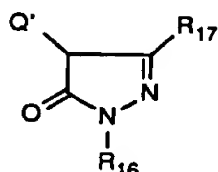
(Y-9)



Magentakuppler können z.B. einfache 1-Aryl-5-pyrazolone sein oder mit 5-gliedrigen Heteroringen kondensierte Pyrazolderivate wie z.B. Imidazopyrazole, Pyrazolopyrazole, Pyrazolotriazole oder Pyrazolotetrazo-

le.

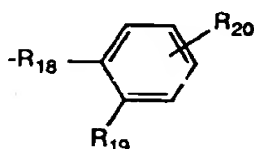
Eine Gruppe von Magentakupplern sind 5-Pyrazolone der Formel C,



(C),

wie sie in der Britischen Patentschrift 2,003,473 beschrieben sind. Darin ist R_{16} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkenyl oder eine heterocyclische Gruppe. R_{17} ist Wasserstoff, Alkyl Aryl, eine heterocyclische Gruppe, eine Estergruppe, Alkoxygruppe, Alkylthiogruppe, Carboxylgruppe, Arylaminogruppe, Acylaminogruppe, (Thio)-harnstoffgruppe, (Thio)-carbamoylgruppe, Guanidinogruppe oder Sulfonamidogruppe.

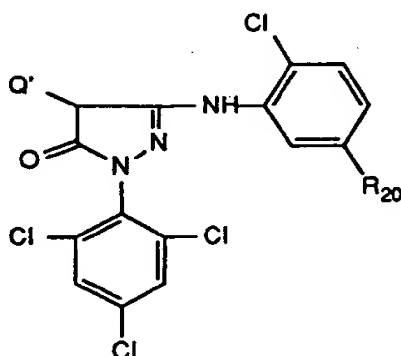
Bevorzugt ist R_{17} eine Gruppe



worin R_{18} Imino, Acylamino oder Ureido ist, R_{19} Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy ist, R_{20} Wasserstoff, Alkyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonamido, Alkoxy-carbonyl, Acyloxy oder eine Urethangruppe ist.

Wenn Q' Wasserstoff ist, so ist der Magentakuppler tetraäquivalent in bezug auf das Silberhalogenid.

Typische Beispiele für diesen Typ von Magentakupplern sind Verbindungen der Formel



worin R_{20} die oben genannten Bedeutungen hat, und Q' , wie oben beschrieben, eine Abgangsgruppe ist. Diese Verbindungen liegen bevorzugt im erfindungsgemässen Material vor.

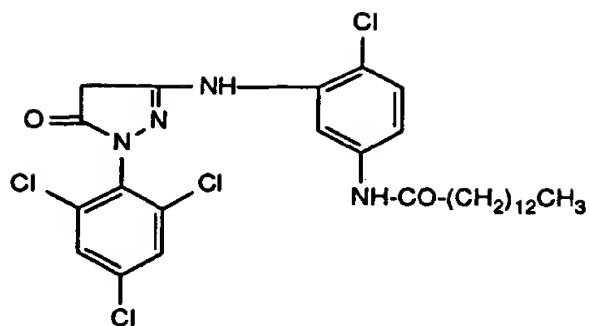
Weitere Beispiele solcher tetraäquivalenter Magentakuppler sind zu finden in den US-A 2,983,608, 3,061,432, 3,062,653, 3,127,269, 3,152,896, 3,311,476, 3,419,391, 3,519,429, 3,558,319, 3,582,322, 3,615,506, 3,684,514, 3,834,908, 3,888,680, 3,891,445, 3,907,571, 3,928,044, 3,930,861, 3,930,866 und 3,933,500 und in JP-A-89/309,058.

Wenn Q' in Formel C nicht Wasserstoff ist sondern eine Gruppe, die bei der Reaktion mit dem oxidierten Entwickler eliminiert wird, so handelt es sich um einen diäquivalenten Magentakuppler. Q' kann in diesem Fall z.B. Halogen oder eine über O, S oder N an den Pyrazolring gebundenen Gruppe sein. Solche diäquivalenten Kuppler ergeben eine höhere Farbdichte und sind reaktiver gegenüber dem oxidierten Entwickler als die entsprechenden tetraäquivalenten Magentakuppler.

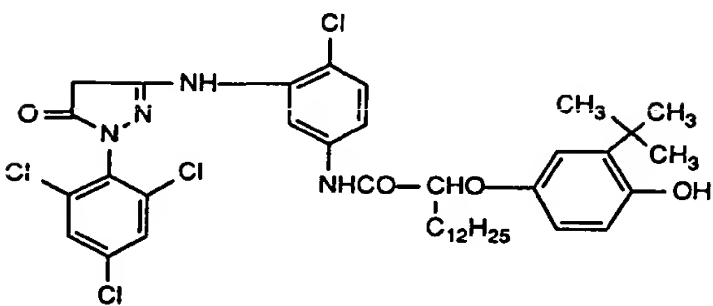
Beispiele für diäquivalente Magentakuppler sind beschrieben in den US-A 3,006,579, 3,419,391, 3,311,476, 3,432,521, 3,214,437, 4,032,346, 3,701,783, 4,351,897, 3,227,554, in den EP-A-133,503, DE-A-2,944,601, JP-A-78/34044, 74/53435, 74/53436, 75/53372 und 75/122935.

Typische und bevorzugte Magentakuppler entsprechen der Formeln

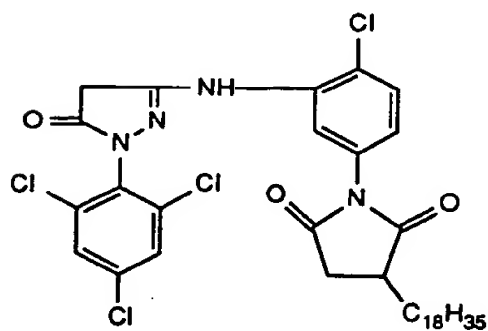
(M-1)



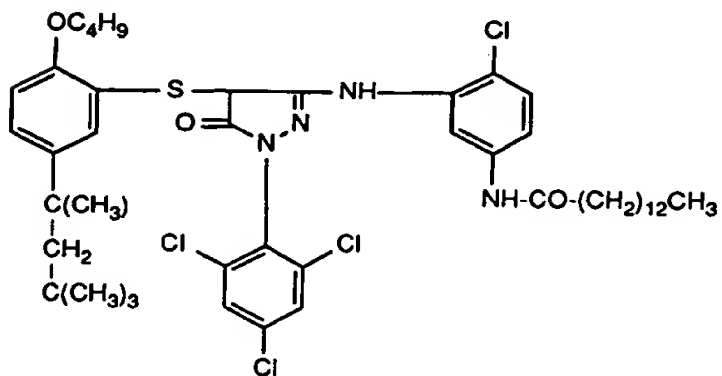
(M-2)

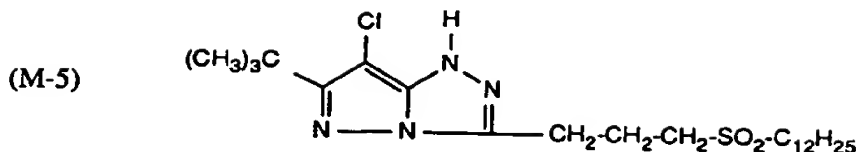


(M-3)



(M-4)

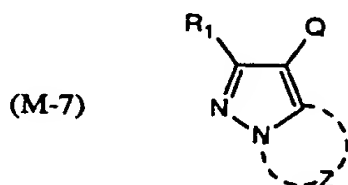




Ueber ein zweiwertiges Q' können 2 pyrazolonringe verknüpft werden und man erhält dann sogenannte Bis-Kuppler. Solche sind z.B. beschrieben in den US-A-2,632,702, US-A-2,618,864, GB-A-968,461, GB-A-786,859, JP-A-76/37646, 59/4086, 69/16110, 69/26589, 74/37854 und 74/29638. Bevorzugt ist Y eine O-Alkoxyarylthio-Gruppe.

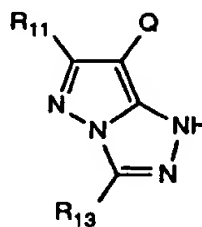
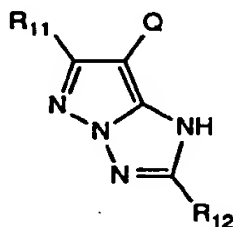
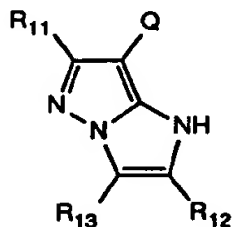
Wie vorstehend erwähnt, können als Magentakuppler auch mit 5-gliedrigen Heterocyclen kondensierte Pyrazole - sogenannte Pyrazoloazole - verwendet werden. Deren Vorteile gegenüber einfachen Pyrazolen ist, dass sie Farben von grösserer Formalin-Beständigkeit und reineren Absorptionsspektren aufweisen.

Magentakuppler vom Pyrazoloazoltyp, welche ebenfalls bevorzugt sind, können durch die Formeln



dargestellt werden, worin R₁ Wasserstoff oder ein Substituent ist, Z die zur Vervollständigung eines 5-gliedrigen Ringes mit 2 oder 3 Stickstoffatomen notwendigen nicht-metallischen Atome darstellt, wobei dieser Ring substituiert sein kann, und Q Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist.

Bevorzugt hiervon sind Magentakuppler der Formeln



R₁₁, R₁₂ und R₁₃ bedeuten unabhängig voneinander beispielsweise Wasserstoff, Halogen, eine Gruppe der Formel -CR₃, worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl sind, Aryl, Heterocyclyl, Cyano, Hydroxy, Nitro, Carboxyl, Amino, Alkoxy, Aryloxy, Acylamino, Alkylamino, Anilino, Ureido, Sulfamoylamino, Alkylthio, Arylthio, Alkoxycarbonylamino, Sulfonamido, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonyl, Alkoxycarbonyl, Heterocyclyl-oxy, Azo, Acyloxy, Carbamoyloxy, Silyloxy, Aryloxycarbonylamino, Imido, heterocyclische Ring-thio, Sulfinyl, Phosphonyl, Aryloxycarbonyl, Acyl oder Azolyl, und vorzugsweise Wasserstoff, Halogen (z.B. Chlor, Brom), eine Gruppe der Formel -CR₃, worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl sind, Aryl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, t-Butyl, Tridecyl, 2-Methansulfonyl-ethyl, 3-(3-Pentadecylphenoxy)propyl, 3-(4-(2-(4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy)dodecanamido)phenyl)propyl, 2-Ethoxytridecyl, Trifluormethyl, Cyclopentyl, 3-(2,4-Di-t-Amylphenoxy)propyl; Aryl (z.B. Phenyl, 4-t-Butylphenyl, 2,4-Di-t-amylphenyl, 4-Tetradecaneamidophenyl); Heterocyclyl (z.B. 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrimidinyl, 2-Benzothiazolyl); Cyano; Hydroxy, Nitro; Carboxy; Amino; Alkoxy (z.B. Methoxy, Ethoxy, 2-Methoxyethoxy; 2-Dodecylethoxy, 2-Methansulfonylethoxy); Aryloxy (z.B. Phenoxy, 2-Methylphenoxy, 4-t-Butylphenoxy, 3-Nitrophenoxy, 3-t-Butyloxycarbonylphenoxy, 3-Methoxycarbonyl); Acylamino (z.B. Acetoamido, Benzamido, Tetradecanamido, 2-(2,4-Di-t-amylphenoxy)-butanamido, 4-(3-t-Bu-

tyl-4-hydroxyphenoxy)butanamido, 2-(4-(4-Hydroxyphenylsulfonyl)phenoxy)decanamido); Methylbutylamino); Anilino (z.B. Phenylamino, 2-Chloranilino, 2-Chloro-5-tetradecanaminoanilino, 2-Chloro-5-dodecyloxy-carbonylanilino, N-Acetylanilino, 2-Chloro-5-(alpha-(3-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)dodecanamido-anilino); Ureido (z.B. Phenylureido, Methylureido, N,N-Dibutylureido); Sulfamoylamino (z.B. N,N-Dipropylsulfamoylamino, N-Methyl-N-decylsulfamoylamino); Alkylthio (z.B. Methylthio, Octylthio, Tetradecylthio, 2-Phenoxyethylthio, 3-Phenoxypropylthio, 3-(4-t-Butylphenoxy)propylthio); Arylthio (z.B. Phenylthio, 2-Butoxy-5-t-octylphenylthio, 3-Pentadecylphenylthio, 2-Carboxyphenylthio, 4-Tetradecanamidophenylthio); Alkoxy-carbonylamino (z.B. Methoxycarbonylamino, Tetradecyloxy-carbonylamino); Sulfonamido (z.B. Methansulfonamido, Hexadecansulfonamido, Benzolsulfonamido, p-Toluolsulfonamido, Octadecansulfonamido, 2-Methoxy-5-t-butylbenzolsulfonamido); Carbamoyl (z.B. N-Ethylcarbamoyl, N,N-Dibutylcarbamoyl, N-(2-Dodecyloxyethyl)carbamoyl, N-Methyl-N-dodecylcarbamoyl, N-(3-(2,4-Di-t-Amylphenoxy)propyl)carbamoyl); Sulfamoyl (z.B. N-Ethylsulfamoyl, N,N-Dipropylsulfamoyl, N-2(-Dodecyloxyethyl)sulfamoyl, N-Ethyl-N-dodecylsulfamoyl, N,N-Diethylsulfamoyl); Sulfonyl (z.B. Methansulfonyl, Octansulfonyl, Benzolsulfonyl, Toluolsulfonyl); Alkoxy-carbonyl (z.B. Methoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Dodecyloxy-carbonyl, Octadecyloxy-carbonyl); heterocyclische Ringoxy (z.B. 1-Phenyltetrazol-5-oxy, 2-Tetrahydropyranyloxy); Azo (z.B. Phenylazo, 4-Methoxyphenylazo, 4-Pivaloylaminophenylazo, 2-Hydroxy-4-propanoylphenylazo); Acyloxy (z.B. Acetoxy); Carbamoyloxy (z.B. N-Methylcarbamoyloxy, N-Phenylcarbamoyloxy); Silyloxy (z.B. Trimethylsilyloxy, Dibutylmethylsilyloxy); Aryloxy-carbonylamino (z.B. Phenoxy-carbonylamino); Imido (z.B. N-Succinimido, N-Phthalimido, 3-Octadecanylsuccinimido); heterocyclische Ring-thio (z.B. 2-Benzothiazolylthio, 2,4-Diphenyloxy-1,3,5-triazol-6-thio, 2-Pyridylthio); Sulfinyl (z.B. Dodecansulfinyl, 3-Pentadecylphenylsulfinyl, 3-Phenoxypropylsulfinyl); Phosphonyl (z.B. Phenoxyphosphonyl, Octyloxyphosphonyl, Phenylphosphonyl); Aryloxy-carbonyl (z.B. Phenoxy-carbonyl); Acyl (z.B. Acetyl, 3-Phenylpropanoyl, Benzoyl, 4-Dodecyloxybenzoyl); Azolyl (z.B. Imidazolyl, Pyrazolyl, 3-Chloro-pyrazol-1-yl).

Diese Substituenten sind gegebenenfalls weiter substituiert, beispielsweise durch Halogen oder durch einen über ein C-, O-, N- oder S-Atom gebundenen organischen Rest.

Die bevorzugten Gruppen R_{11} sind Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Ureido, Urethan und Acylamino-gruppen.

R_{12} kann die Bedeutung von R_{11} besitzen und ist vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl, Aryl, ein heterocyclischer Ring, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfinyl, Acyl oder Cyano.

R_{13} kann die Bedeutung von R_{11} haben und ist vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heterocyclic, Alkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Arylthio, Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl oder Acyl, vorzugsweise Alkyl, Aryl, Heterocyclic, Alkylthio oder Arylthio.

Q ist Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe wie Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkyl- oder Arylsulfonyloxy, Acylamino, Alkyl- oder Aryl-sulfonamido, Alkoxy-carbonyloxy, Aryloxy-carbonyloxy, Alkyl-, Aryl- oder Heterocycl-S-Carbamoylamino, ein 5- oder 6-gliedriger stickstoffhaltiger heterocyclischer Rest, Imido und Arylazo. Diese Gruppen sind gegebenenfalls wie für R_{11} gezeigt weiter substituiert.

Vorzugsweise ist Q Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom); Alkoxy (z.B. Ethoxy, Dodecyloxy, Methoxyethylcarbamoylmethoxy, Carboxypropyloxy, Methylsulfonylethoxy, Ethoxycarbonylmethoxy); Aryloxy (z.B. 4-Methylphenoxy, 4-Chlorphenoxy, 4-Methoxyphenoxy, 4-Carboxyphenoxy, 3-Ethoxycarboxyphenoxy, 3-Acetylamino-phenoxy, 2-Carboxyphenoxy); Acyloxy (z.B. Acetoxy, Tetradecanoyloxy, Benzoyloxy); Alkyl- oder Aryl-sulfonyloxy (z.B. Methansulfonyloxy, Toluolsulfonyloxy); Acylamino (z.B. Dichloroacetylamin, Heptafluorobutyrylamino); Alkyl- oder Arylsulfonamido (z.B. Methanesulfonamido, Trifluoromethansulfonamido, p-Toluolsulfonylamido); Alkoxy-carbonyloxy (z.B. Ethoxycarbonyloxy, Benzoyloxy-carbonyloxy); Aryloxy-carbonyloxy (z.B. Phenoxy-carbonyloxy); Alkyl-, Aryl- oder Heterocycl-S- (z.B. Dodecylthio, 1-Carboxydodecylthio, Phenylthio, 2-Butoxy-5-t-octylphenylthio, Tetrazolylthio); Carbamoylamino (z.B. N-Methylcarbamoylamino, N-Phenylcarbamoylamino); 5- oder 6-gliedriger stickstoffhaltiger Ring (z.B. Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, 1,2-Dihydro-2-oxo-1-pyridyl); Imido (z.B. Succinimido, Hydantoinyl); Arylazo (z.B. Phenylazo, 4-Methoxyphenylazo).

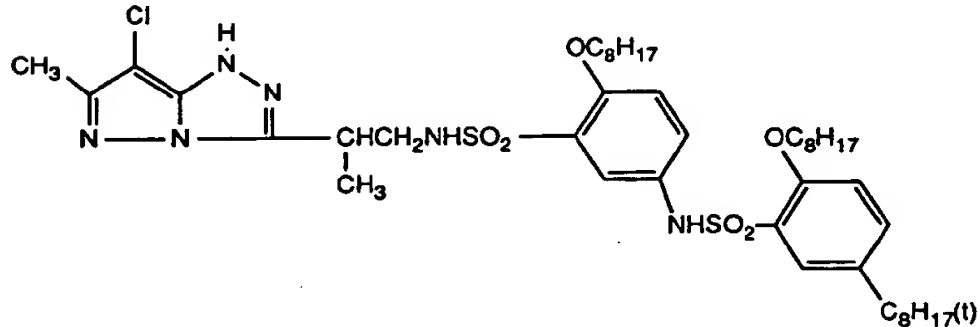
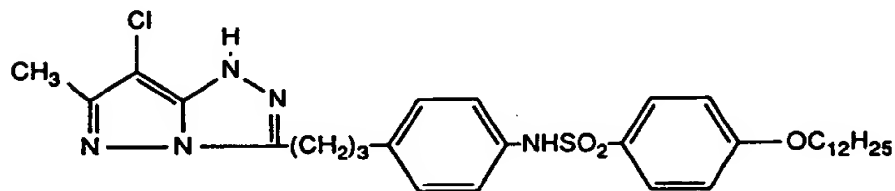
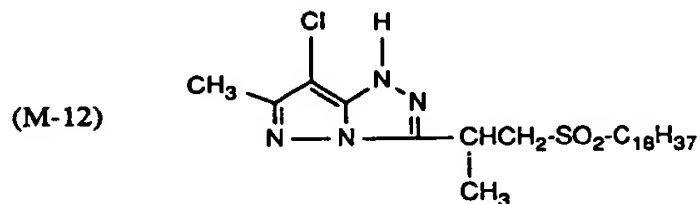
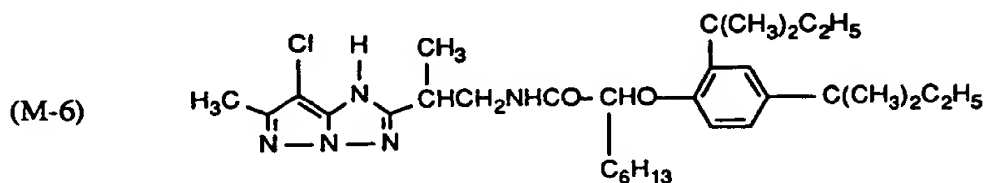
Q kann auch entsprechende Bisverbindungen bilden durch Kondensation von 4 äquivalenten Kuppler mit einem Aldehyd oder Keton. Des weiteren kann Q photographisch wirksame Gruppen enthalten wie Entwicklungsinhibitoren oder Entwicklungsbeschleuniger. Vorzugsweise ist Q Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Alkyl-, Arylthio, oder eine 5- oder 6-gliedrige stickstoffhaltige heterocyclische Gruppe, die an den Ort der Kupplung über ein Stickstoffatom gebunden ist.

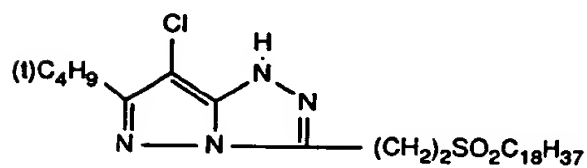
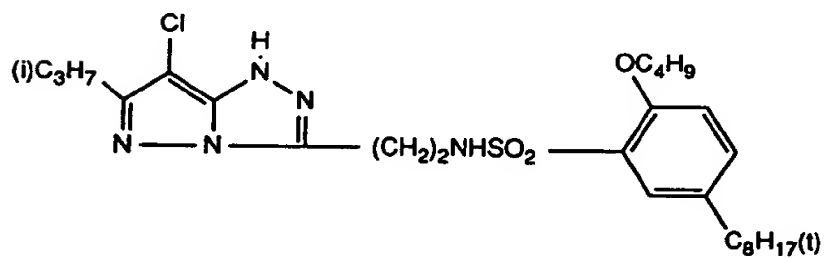
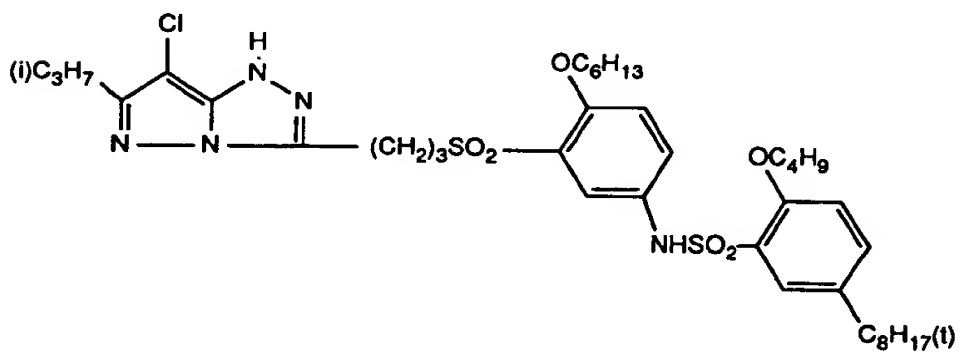
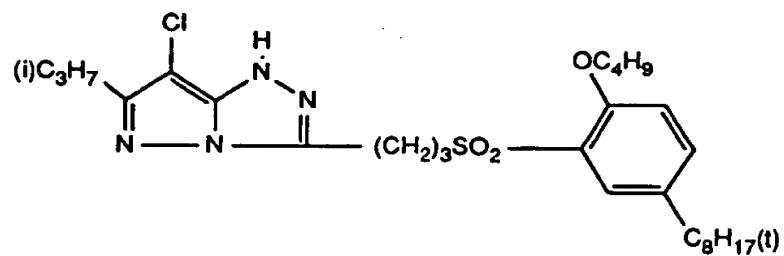
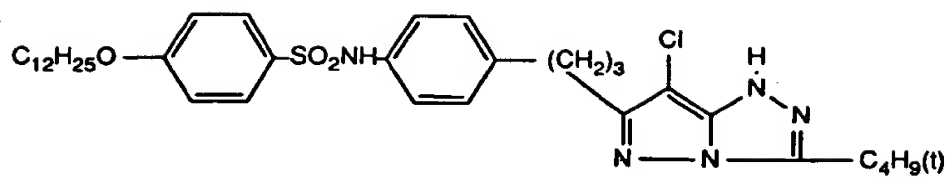
Pyrazolo-tetrazole sind beschrieben in der JP-A-85/33552; Pyrazolo-pyrazole in der JP-A-85/43,695; Pyrazolo-imidazole in den JP-A-85/35732, JP-A-86/18949 und US-A-4,500,630; Pyrazolo-triazole in den JP-A-85/186,567, JP-A-86/47957, JP-A-85/215,687, JP-A-85/197,688, JP-A-85/172,982, EP-A-119,860, EP-A-173,256, EP-A-178,789, EP-A-178,788 und in Research Disclosure 84/24,624.

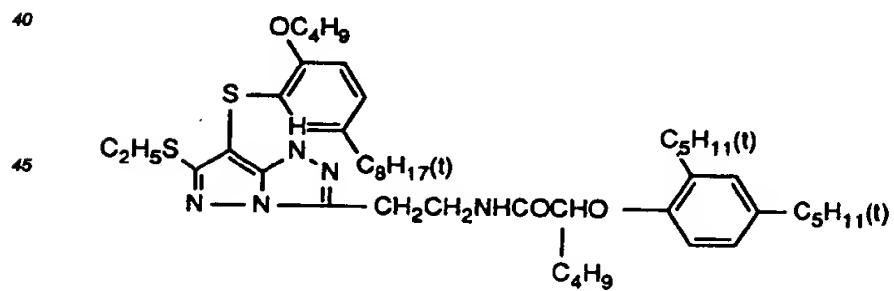
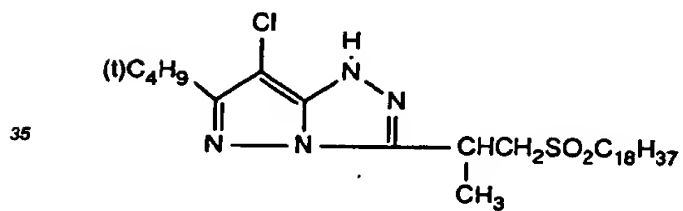
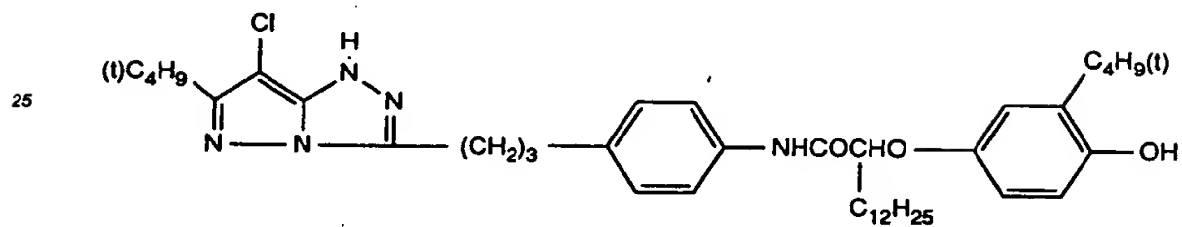
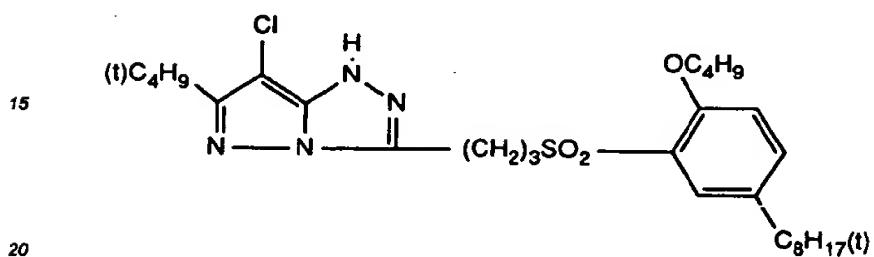
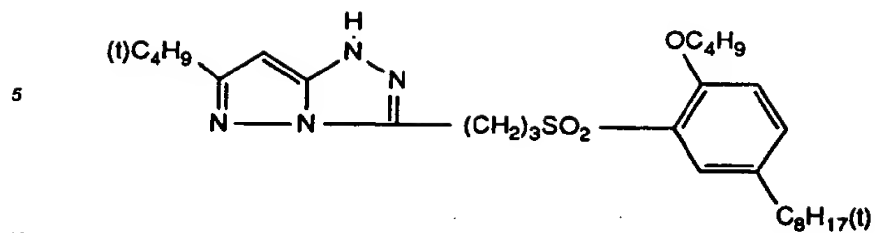
Weitere Pyrazoloazol-Magentakuppler sind beschrieben in: JP-A-86/28,947; JP-A-85/140,241, JP-A-

85/262,160, JP-A-85/213,937, JP-A-87/278,552, JP-A-87/279,340, JP-A-88/100,457, EP-A-177,765, EP-A-176,804, EP-A-170,164, EP-A-164,130, EP-A-178,794, DE-A-3,516,996, DE-A-3,508,766 und Research Disclosure 81/20919, 84/24531 und 85/25758.

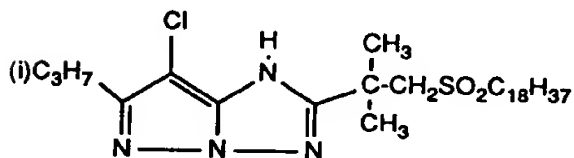
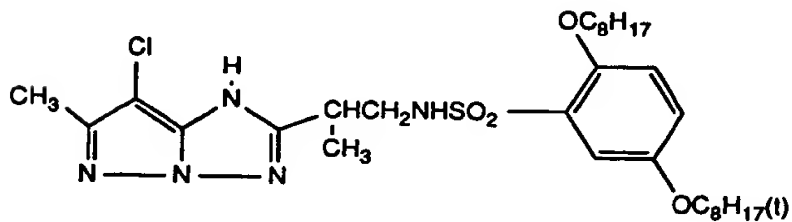
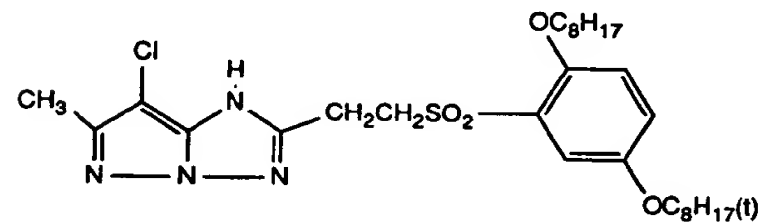
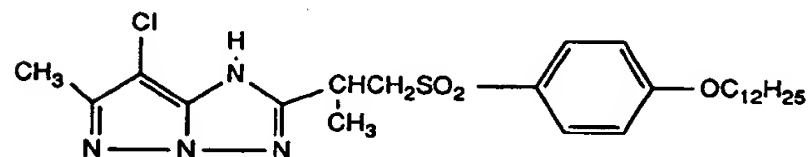
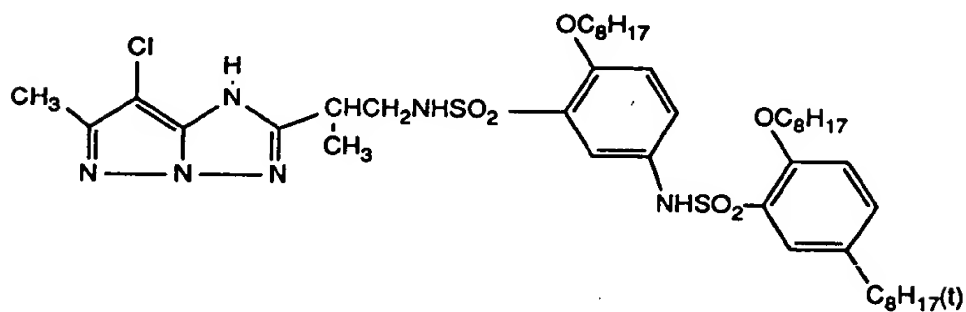
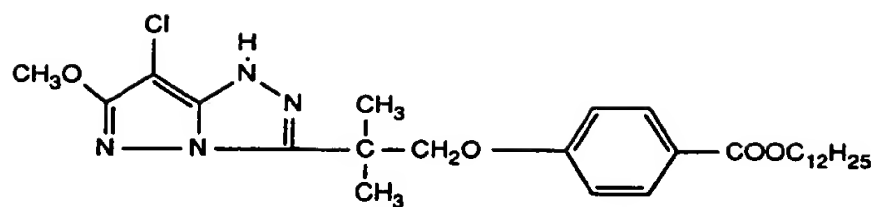
Geeignete Beispiele solcher Kuppler sind:

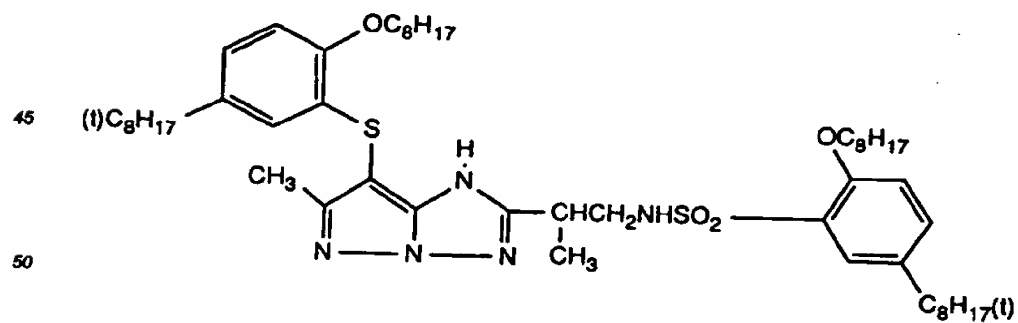
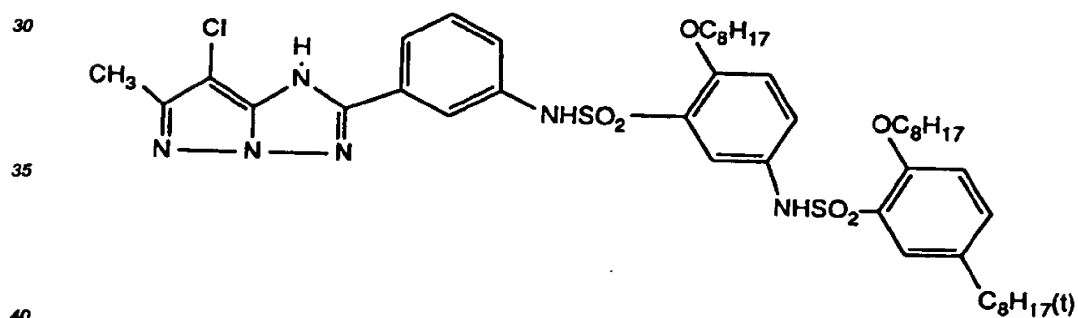
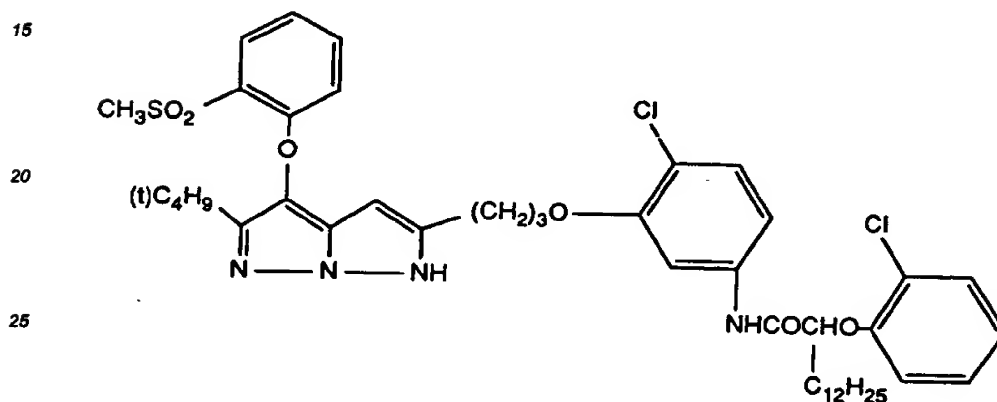
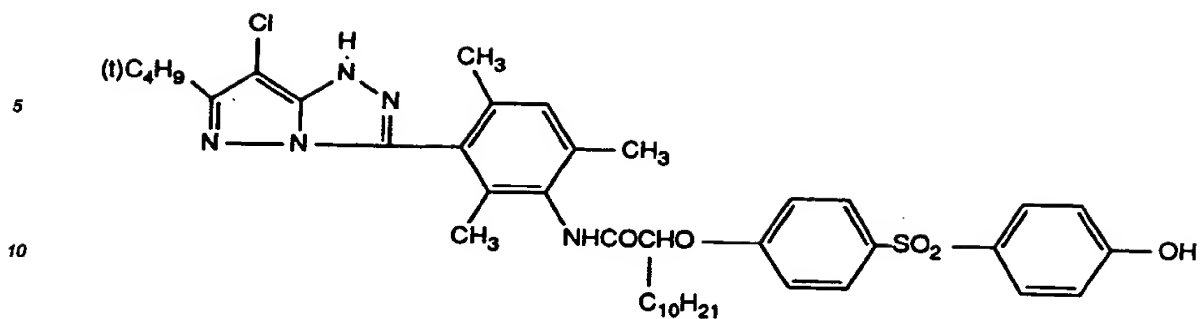




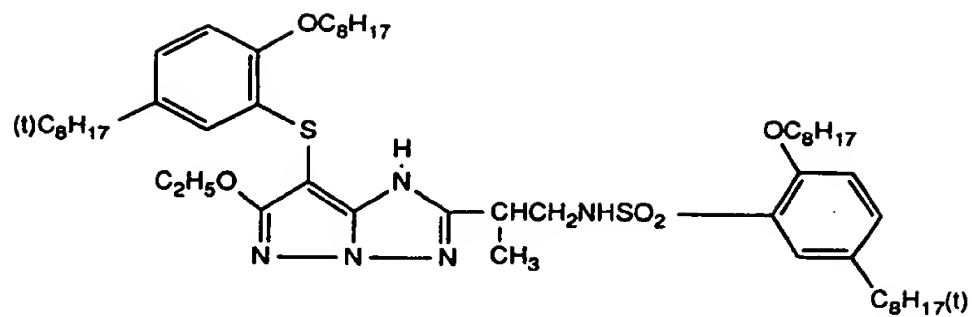


55



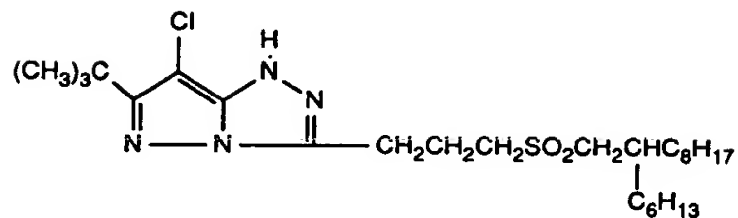


5



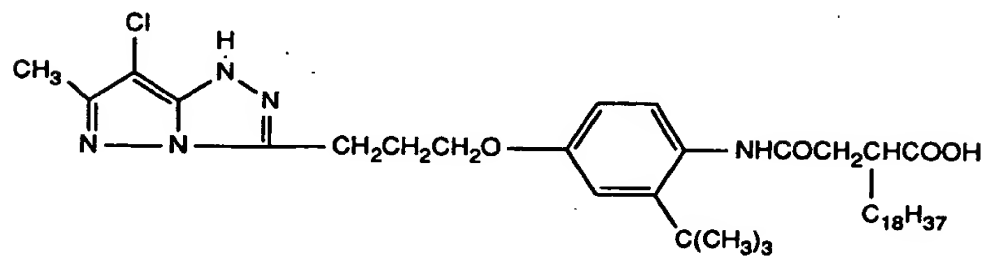
10

15



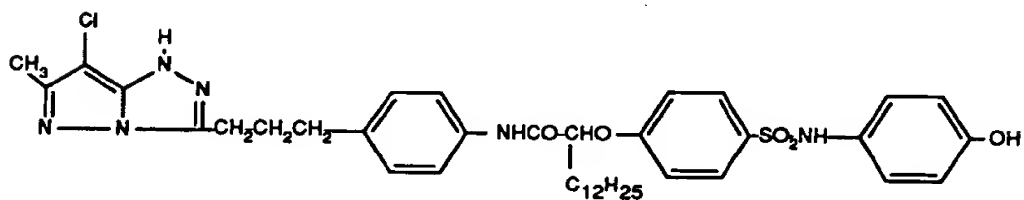
20

25



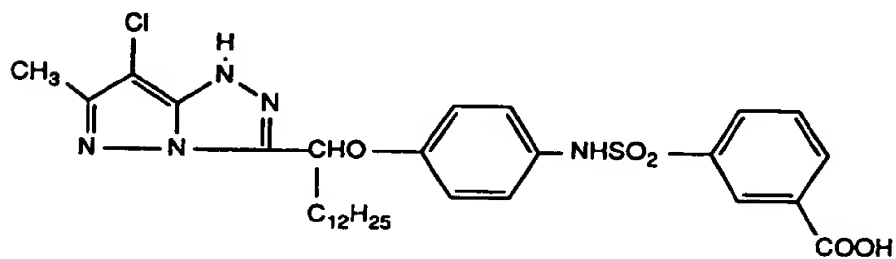
30

35



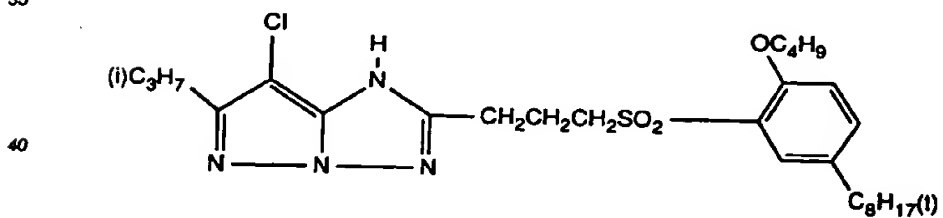
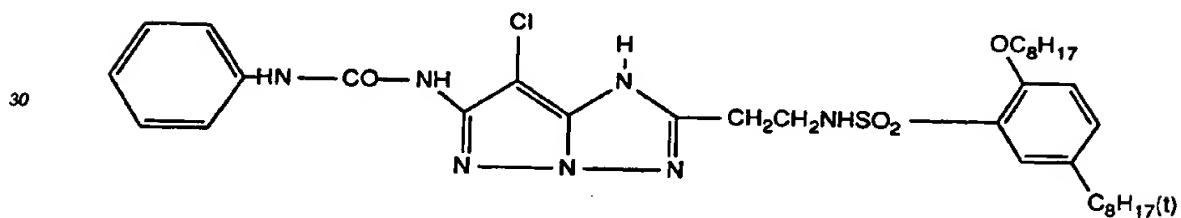
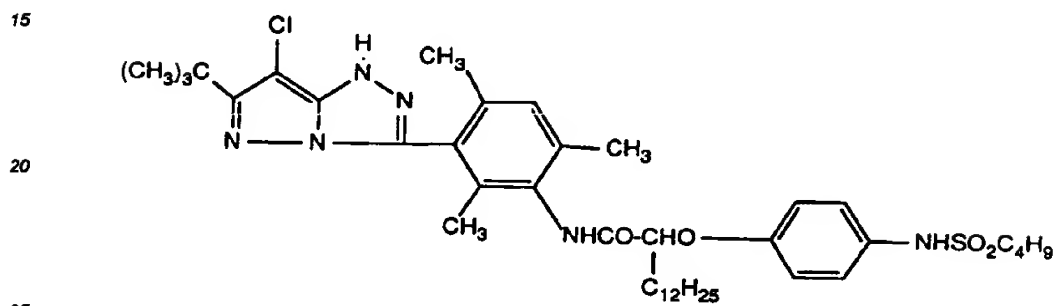
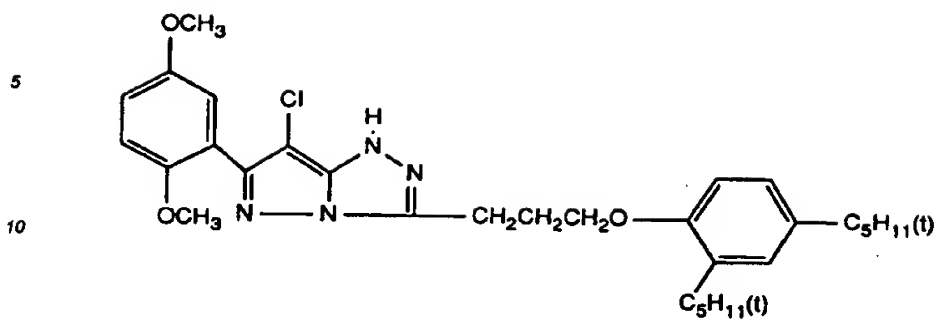
40

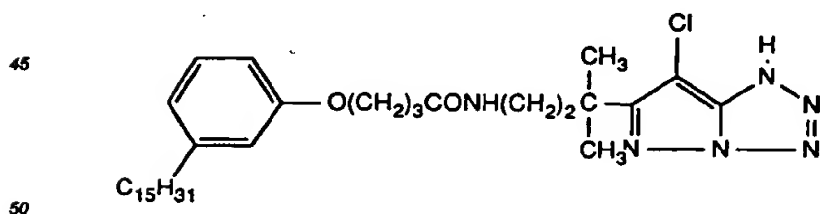
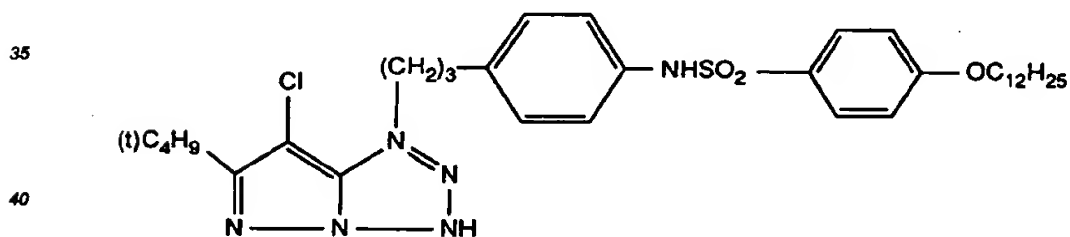
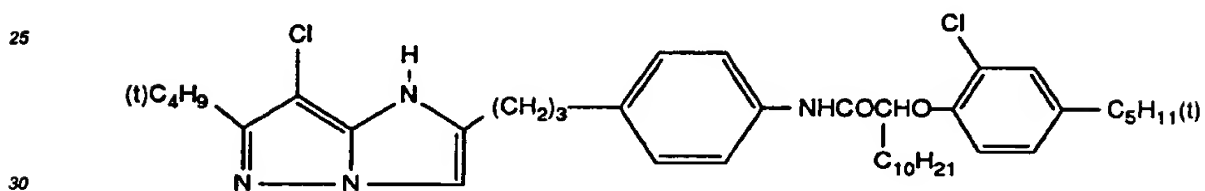
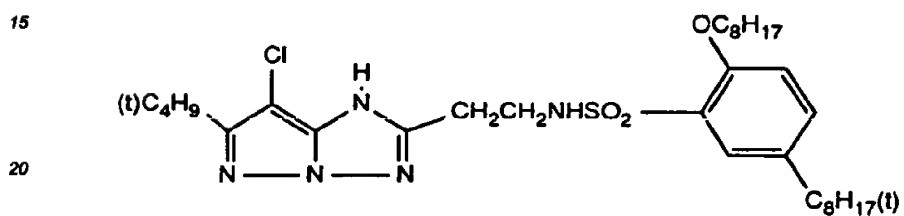
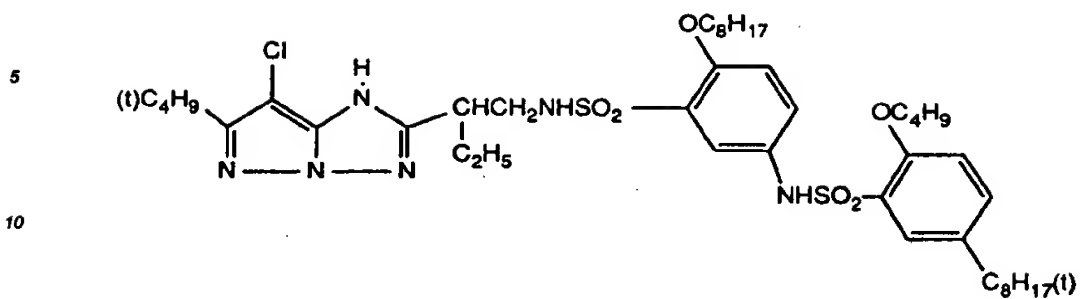
45

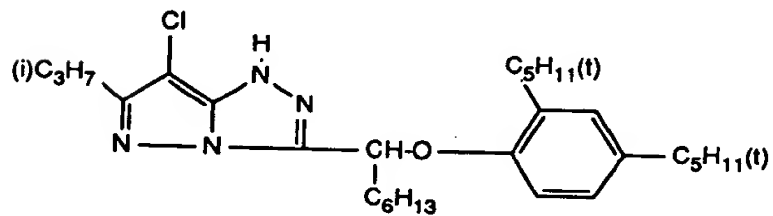
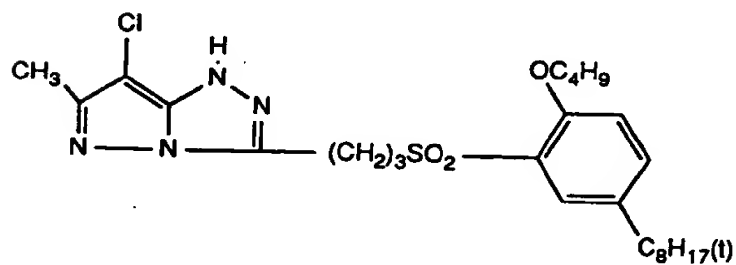
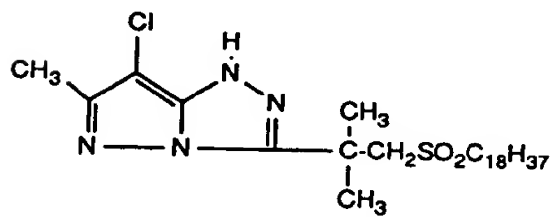
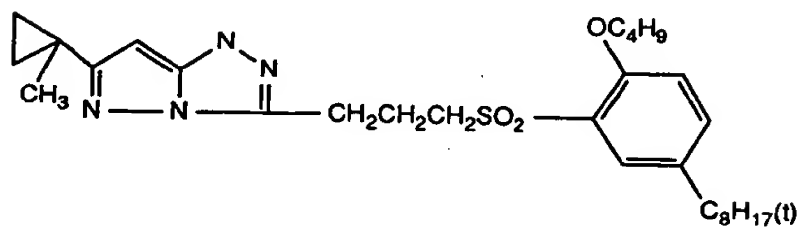
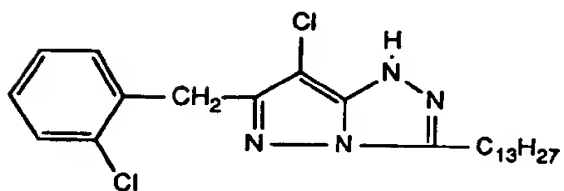
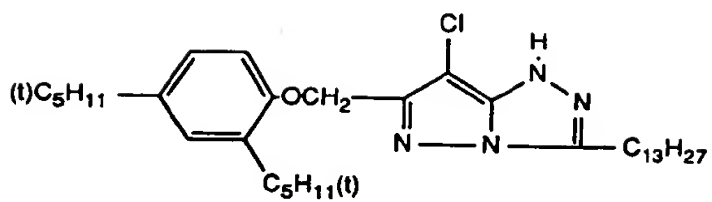


50

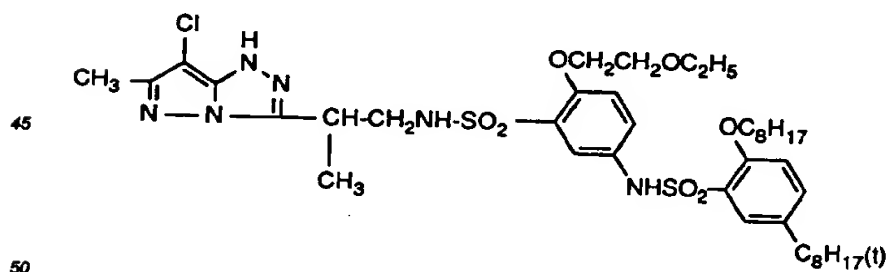
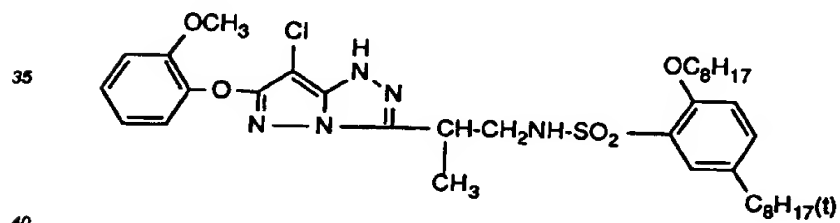
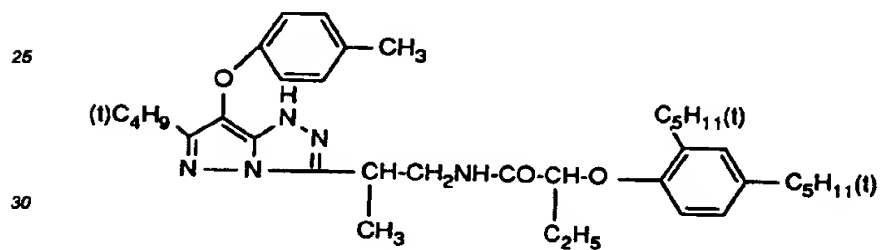
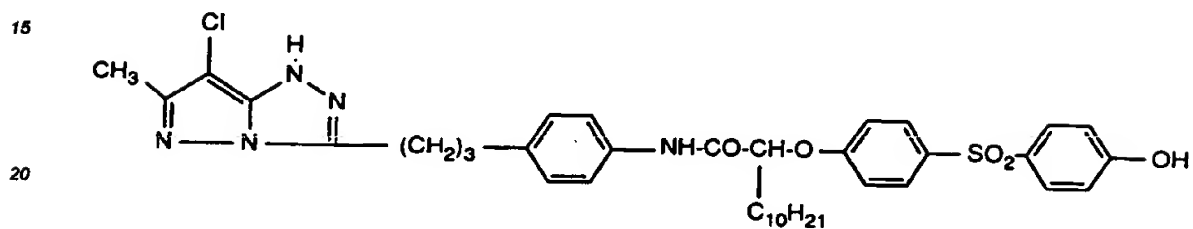
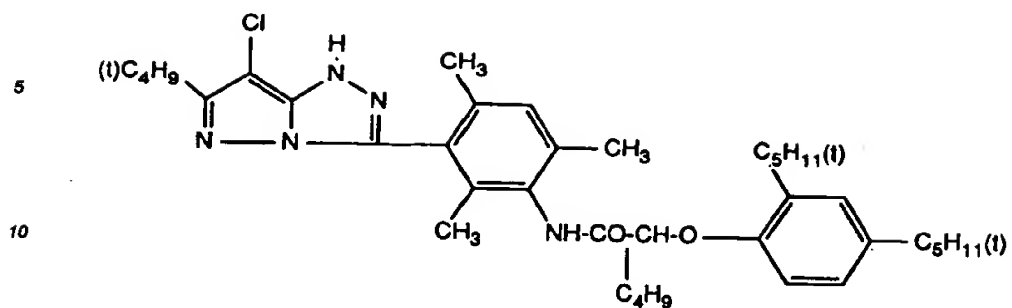
55



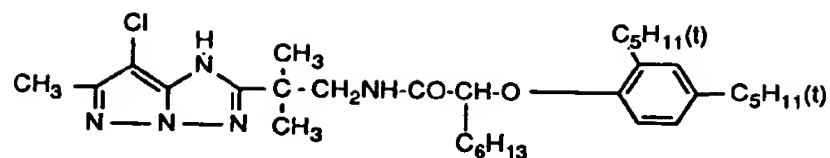




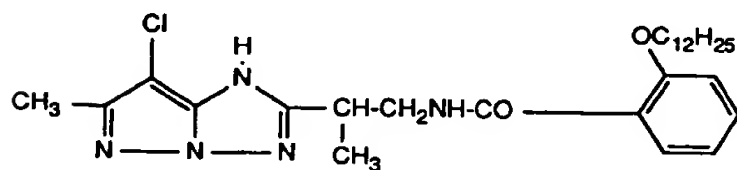




5

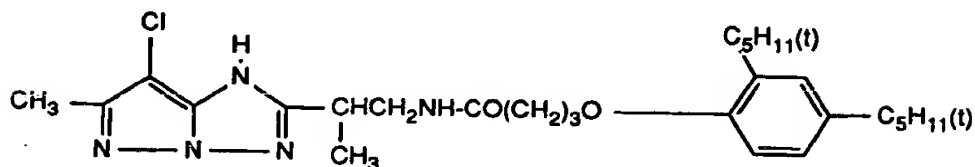


10

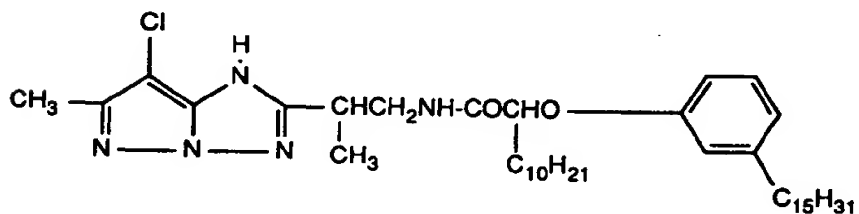


15

20

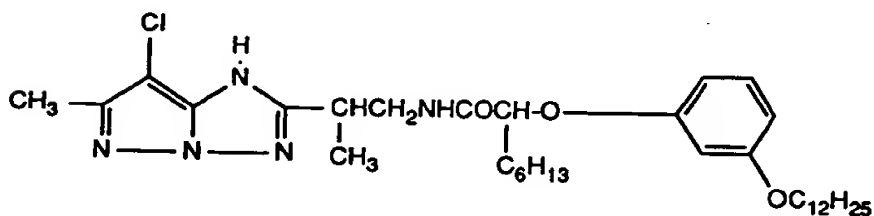


25



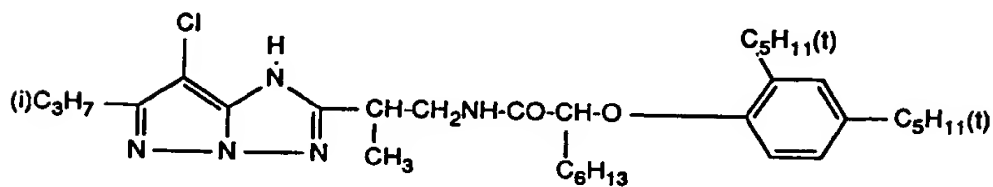
30

35



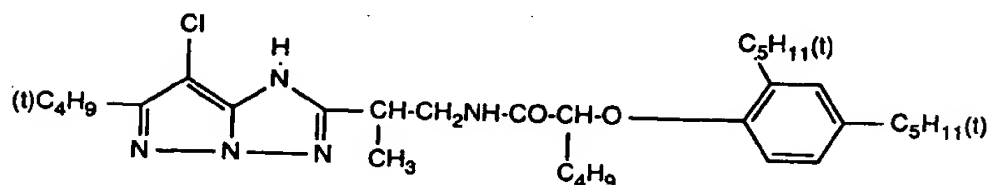
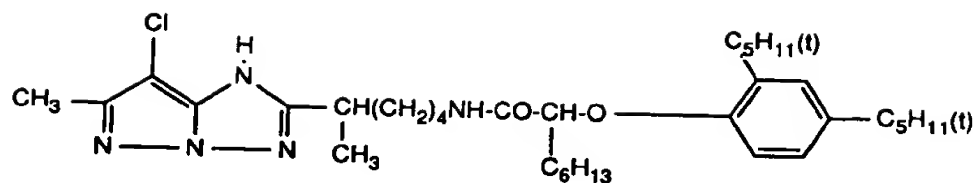
40

45

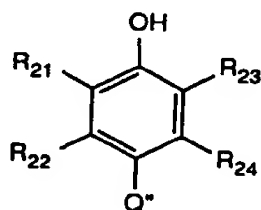


50

55



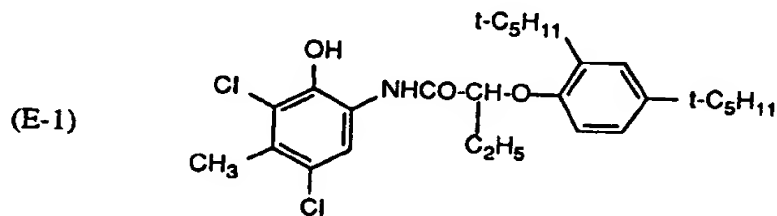
Cyankuppler können z.B. Derivate von Phenol, von 1-Naphthol oder von Pyrazolochinazolon sein. Bevorzugt sind Strukturen der Formel E,



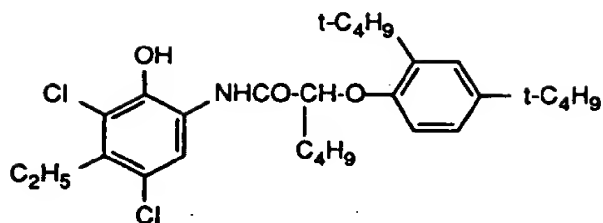
(E),

worin R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Carbamoyl, Amino, Sulfonamido, Phosphoramido oder Ureido sind. R_{21} ist vorzugsweise H oder Cl, R_{22} ist vorzugsweise eine Alkyl- oder Aminogruppe. R_{23} ist vorzugsweise eine Aminogruppe und R_{24} ist vorzugsweise Wasserstoff. Q^* ist Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe, die bei der Reaktion mit den oxidierten Entwickler abgespalten wird. Eine ausführliche Aufzählung von Cyankupplern ist im US-A-4,456,681 zu finden.

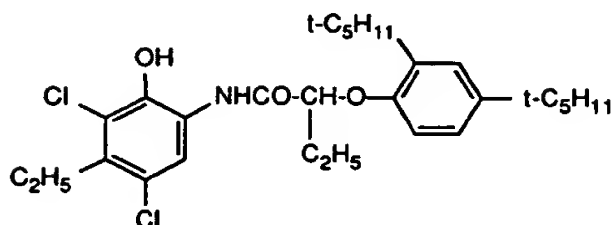
Beispiele von gebräuchlichen Cyankupplern sind die folgenden:



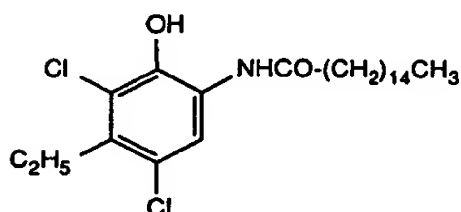
(E-2)



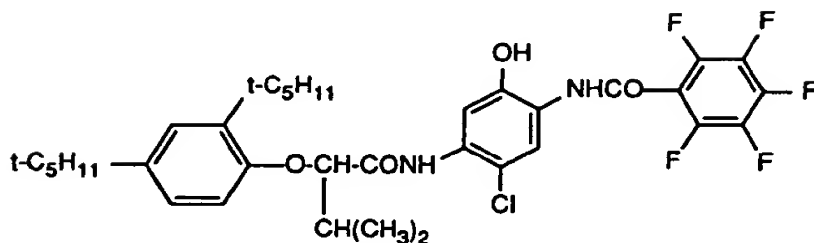
(E-3)



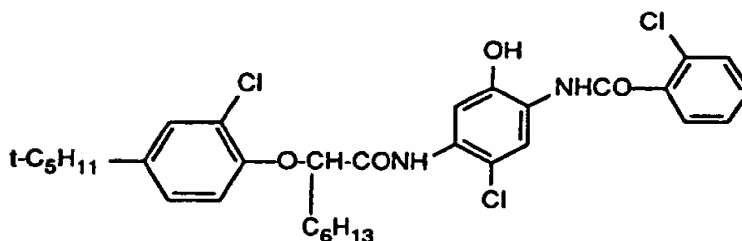
(E-4)



(E-5)



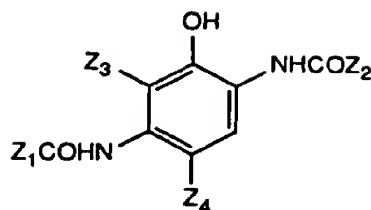
(E-6)



Weitere Beispiele von Cyankupplern sind in folgenden US-A- zu finden: 2,369,929, 2,423,730, 2,434,272, 2,474,293, 2,521,293, 2,521,908, 2,698,794, 2,706,684, 2,772,162, 2,801,171, 2,895,826, 2,908,573, 3,034,892, 3,046,129, 3,227,550, 3,253,294, 3,311,476, 3,386,301, 3,419,390, 3,458,315, 3,476,560, 3,476,563, 3,516,831, 3,560,212, 3,582,322, 3,583,971, 3,591,383, 3,619,196, 3,632,347, 3,652,286, 3,737,326, 3,758,308, 3,839,044, 3,880,661, 4,004,929, 4, 124,396, 4,333,999, 4,463,086, 4,456,681, 4,873,183 und 4,923,791 und in den EP-A-354,549 und EP-A-398,664.

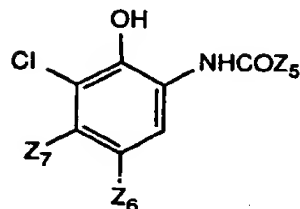
In der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht des erfindungsgemässen Materials kommen vorzugsweise Cyankuppler der Formel

(E-7)



und/oder oder Formel

(E-8)



zum Einsatz, worin

Z₁ Alkyl, Aryl, Z₂ Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, oder eine Ballastgruppe, Z₃ Wasserstoff oder Halogen ist, Z₁ und Z₃ zusammen einen Ring bilden können, und Z₄ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist, und Z₅ eine Ballastgruppe, Z₆ Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe und Z₇ Alkyl ist.

Die für farbfotographische Materialien üblicherweise verwendeten Farhentwickler sind p-Dialkylaminoaniline. Beispiele hierfür sind 4-Amino-N,N-diethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N-ethyl-N-α-hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-α-hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-α-hydroxyethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-α-methansulphonamidoethylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-α-methoxyethyl-anilin, 3-α-Methansulphonamidoethyl-4-amino-N,N-diethylanilin, 3-Methoxy-4-amino-N-ethyl-N-α-hydroxyethylanilin, 3-Methoxy-4-amino-N-ethyl-N-α-methoxyethylanilin, 3-Acetamido-4-amino-N,N-diethylanilin, 4-Amino-N,N-dimethylanilin, N-Ethyl-N-α-(α'-methoxyethoxy)ethyl-3-methyl-4-aminoanilin, N-Ethyl-N-α-(α'-methoxyethoxy)ethyl-3-methyl-4-aminoanilin, sowie die Salze solcher Verbindungen, wie z.B. Sulfate, Hydrochloride oder Toluolsulfonate

Die erfindungsgemäss verwendeten UV-Absorber der Formel (I) und (III) können allein oder zusammen mit dem Farbkuppler und gegebenenfalls weiteren Zusätzen in das farbfotographische Material eingearbeitet werden, indem man sie in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln vorlöst. Vorzugsweise verwendet man Lösungsmittel, die höher als 160°C siedend. Typische Beispiele solcher Lösungsmittel sind die Ester von Phthal-säure, Phosphorsäure, Zitronensäure, Benzoesäure oder von Fettsäuren, sowie Alkylamide und Phenole.

Meist verwendet man zusätzlich noch ein niedrig siedendes Lösungsmittel, um das Einarbeiten der Zusätze in das farbfotographische Material zu erleichtern. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ester wie z.B. Ethylacetat, Alkohole wie z.B. Butanol, Ketone wie z.B. Methyl-isobutyl-keton, Chlorkohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid, oder Amide wie z.B. Dimethylformamid. Sind die Zusätze selbst flüssig, so kann man sie auch ohne Zuhilfenahme von Lösungsmitteln in das Photomaterial einarbeiten.

Die erfindungsgemässen UV-Absorber können gegebenenfalls ohne Öl in der Gelatineschicht dispergiert werden; Research Disclosure 88/296017 und 89/303070.

Weitere Details über verwendbare hochsiedende Lösungsmittel sind in den folgenden Veröffentlichungen zu finden:

Phosphate: GB-A-791,219, BE-A-755,248, JP-A-76/76739, 78/27449, 78/218,252, 78/97573, 79/148,133, 82/216,177, 82/93323 und 83/216,177 und EP-A-265,296. Phthalate: GB-A-791,219, JP-A-77/98050, 82/93322, 82/216,176, 82/218,251, 83/24321, 83/45699, 84/79888.

Amide: GB-A-791,129, JP-A-76/105,043, 77/13600, 77/61089, 84/189,556, 87/239, 149, US-A-928,741, EP-A-270,341, WO 88/00723.

Phenole: GB-A-820,329, FR-A-1,220,657, JP-A-69/69946, 70/3818, 75/123,026, 75/82078, 78/17914, 78/21166, 82/212,114 und 83/45699.

Andere sauerstoffhaltige Verbindungen: US-A-3,748,141, 3,779,765, JP-A-73/75126, 74/101,114, 74/10115, 75/101,625, 76/76740, 77/61089, EP-A-304,810 und BE-A-826,039.

Sonstige Verbindungen: JP-A-72/115,369, 72/130,258, 73/127,521, 73/76592, 77/13193, 77/36294,

79/95233, 91/2,748, 83/105,147 und Research Disclosure 82/21918.

Die Menge an hochsiedendem Lösungsmittel liegt z.B. im Bereich von 50 mg bis 2 g pro m² Träger, vorzugsweise von 200 mg bis 1 g pro m².

Die photographischen Schichten können ferner Farbschleier-Inhibitoren enthalten. Diese verhindern das Entstehen von Farbschleiern, wie sie beispielsweise durch Reaktion des Kupplers mit unabsichtlich oxidiertem Entwickler oder mit Nebenprodukten des Farbbildungsprozesses entstehen. Solche Farbschleierinhibitoren sind meist Hydrochininderivate, können aber auch Derivate von Aminophenolen, von Gallussäure oder von Ascorbinsäure sein. Typische Beispiele hierfür sind in folgenden Veröffentlichungen zu finden:

US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,704,713, 2,728,659, 2,732,300, 2,735,365; EP-A-124,877, EP-A-277,589, EP-A-338,785; JP-A-75/92988, 75/92989, 75/93928, 75/110,337, 84/5,247 und 77/146,235.

Die photographischen Schichten können auch sogenannte DIR-Kuppler (DIR bedeutet Development Inhibition Release) enthalten, die mit dem oxidierten Entwickler farblose Verbindungen ergeben. Sie werden zugesetzt zur Verbesserung der Schärfe und der Körnigkeit der Farbbilder.

Die photographischen Schichten im erfindungsgemässen Material können auch weitere UV-Absorber enthalten. Beispiele für solche UV-Absorber sind Benztriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Salicylsäureester, Acrylnitrilderivate oder Thiazoline. Solche UV-Absorber sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher erläutert: US-A-3,314,794, 3,352,681, 3,705,805, 3,707,375, 4,045,229, 3,700,455, 3,533,794, 3,698,907, 3,705,805, 3,738,837, 3,762,272, 4,163,671, 4,195,999, 4,309,500, 4,431,726, 4,443,543, 4,576,908, 4,749,643, GB-A-1,564,089, EP-A-190,003 und JP-A-71/2784, 81/111,826, 81/27, 146, 88/53,543 und 88/55,542. Bevorzugte UV-Absorber sind Benztriazole, insbesondere 2-(2-Hydroxyphenyl)-benztriazole und vorzugsweise solche der oben gezeigten Formel (III).

Die photographischen Schichten können auch phenolische Verbindungen enthalten, die als Lichtschutzmittel für das Farbbild sowie als Mittel gegen Farbschleier wirken. Sie können in einer lichtempfindlichen Schicht (Farbschicht) oder in einer Zwischenschicht enthalten sein, allein oder zusammen mit anderen Additiven. Solche Verbindungen sind z.B. in den folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-3,700,455, 3,591,381, 3,573,052, 4,030,931, 4,174,220, 4,178, 184, 4,228,235, 4,279,990, 4,346,165, 4,366,226, 4,447,523, 4,528,264, 4,581,326, 4,562,146, 4,559,297, GB-A-1,309,277, 1,547,302, 2,023,862, 2,135,788, 2,139,370, 2,156,091; DE-A-2,301,060, 2,347,708, 2,526,468, 2,621,203, 3,323,448; DD-A-200,691, 214,468; EP-A-106,799, 113,124, 125,522, 159,912, 161,577, 164,030, 167,762, 176,845, 246,766, 320,776; JP-A-74/134,326, 76/127,730, 76/30462, 77/3822, 77/154,632, 78/10842, 79/48535, 79/70830, 79/73032, 79/147,038, 79/154,325, 79/155,836, 82/142,638, 83/224,353, 84/5246, 84/72443, 84/87456, 84/192,246, 84/192,247, 84/204,039, 84/204,040, 84/212,837, 84/220,733, 84/222,836, 84/228,249, 86/2540, 86/8843, 86/18835, 86/18836, 87/11456, 87/42245, 87/62157, 86/6652, 89/137,258 sowie in Research Disclosure 79/17804.

Die photographischen Schichten können auch gewisse Phosphor-III-Verbindungen, insbesondere Phosphite und Phosponite, enthalten. Diese fungieren als Lichtschutzmittel für die Farbbilder sowie als Dunkellager-Stabilisator für Magentakuppler. Man setzt sie vorzugsweise den hochsiedenden Lösungsmitteln zu, zusammen mit dem Kuppler. Solche Phosphor-III-Verbindungen sind z.B. in den folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-4,407,935, US-A-4,436,811, US-A-4,956,406, EP-A-181,289, JP-A-73/32728, JP-A-76/1420 und JP-A-55/66741.

Die photographischen Schichten können auch metallorganische Komplexe enthalten, die Lichtschutzmittel für die Farbbilder sind, insbesondere für die Magenta-Farbstoffe. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-4,050,938, 4,239,843, 4,241,154, 4,242,429, 4,241,155, 4,242,430, 4,273,854, 4,246,329, 4,271,253, 4,242,431, 4,248,949, 4,245,195, 4,268,605, 4,246,330, 4,269,926, 4,245,018, 4,301,223, 4,343,886, 4,346,165, 4,590,153; JP-A-81/167,138, 81/168,652, 82/30834, 82/161,744; EP-A-137,271, 161,577, 185,506; DE-A-2,853,865.

Die photographischen Schichten können auch Hydrochinonverbindungen enthalten. Diese wirken als Lichtschutzmittel für die Farbkuppler und für die Farbbilder sowie als Abfänger von oxidiertem Entwickler in Zwischenschichten. Sie werden vor allem in der Magentaschicht verwendet. Solche Hydrochinon-Verbindungen und deren Kombinationen mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A-2,360,290, 2,336,327, 2,403,721, 2,418,613, 2,675,314, 2,701,197, 2,710,801, 2,732,300, 2,728,659, 2,735,765, 2,704,713, 2,937,086, 2,816,028, 3,582,333, 3,637,393, 3,700,453, 3,960,570, 3,935,016, 3,930,866, 4,065,435, 3,982,944, 4,232,114, 4,121,939, 4,175,968, 4,179,293, 3,591,381, 3,573,052, 4,279,990, 4,429,031, 4,346,165, 4,360,589, 4,346,167, 4,385,111, 4,416,978, 4,430,425, 4,277,558, 4,489,155, 4,504,572, 4,559,297, FR-A-885,982; GB-A-891,158, 1,156,167, 1,363,921, 2,022,274, 2,066,975, 2,071,348, 2,081,463, 2, 117,526, 2,156,091; DE-A-2,408,168, 2,726,283, 2,639,930, 2,901,520,

3,308,766, 3,320,483, 3,323,699; DD-A-216,476, 214,468, 214,469, EP-A-84290, 110,214, 115,305, 124,915, 124,877, 144,288, 147,747, 178,165, 161,577; JP-A-75/33733, 75/21249, 77/128,130, 77/146,234, 79/70036, 79/133,131, 81/83742, 81/87040, 81/109,345, 83/134,628, 82/22237, 82/112,749, 83/17431, 83/21249, 84/75249, 84/149,348, 84/182,785, 84/180,557, 84/189,342, 84/228,249, 84/101,650, 79/24019, 79/25823, 86/48856, 86/48857, 86/27539, 86/6652, 86/72040, 87/11455, 87/62157, sowie in Research Disclosure 79/17901, 79/17905, 79/18813, 83/22827 und 84/24014.

Die photographischen Schichten können auch Derivate von Hydrochinonethern enthalten. Diese Verbindungen wirken als Lichtschutzmittel und sind besonders geeignet zur Stabilisierung von Magenta-Farbstoffen. Solche Verbindungen und deren Kombination mit anderen Additiven sind z.B. in folgenden Veröffentlichungen näher beschrieben: US-A 3,285,937, 3,432,300, 3,519,429, 3,476,772, 3,591,381, 3,573,052, 3,574,627, 3,573,050, 3,698,909, 3,764,337, 3,930,866, 4,113,488, 4,015,990, 4,113,495, 4,120,723, 4,155,765, 4,159,910, 4,178,184, 4,138,259, 4,174,220, 4,148,656, 4,207,111, 4,254,216, 4, 134,011, 4,273,864, 4,264,720, 4,279,990, 4,332,886, 4,436,165, 4,360,589, 4,416,978, 4,385,111, 4,459,015, 4,559,297; GB-A 1,347,556, 1,366,441, 1,547,392, 1,557,237, 2,135,788; DE-A 3,214,567; DD-214,469, EP-A 161,577, 167,762, 164,130, 176,845; JP-A 76/123,642, 77/35633, 77/147,433, 78/126, 78/10430, 78/53321, 79/24019, 79/25823, 79/48537, 79/44521, 79/56833, 79/70036, 79/70830, 79/73032, 79/95233, 79/145,530, 80/21004, 80/50244, 80/52057, 80/70840, 80/139,383, 81/30125, 81/151,936, 82/34552, 82/68833, 82/ 204,306 82/204,037, 83/134,634, 83/207,039, 84/60434, 84/101,650, 84/87450, 84/149,348, 84/182,785, 86/72040, 87/11455, 87/62157, 87/63149, 86/2151, 86/6652, 86/48855, 89/309,058 sowie in Research Disclosure 78/17051.

Als Stabilisatoren für die Magentakuppler kommen beispielsweise in Frage:

25

30

35

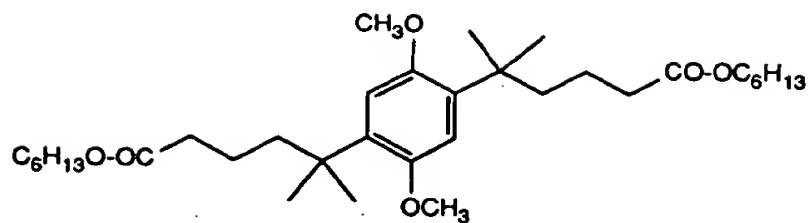
40

45

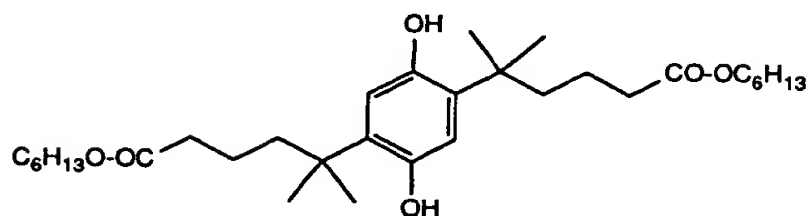
50

55

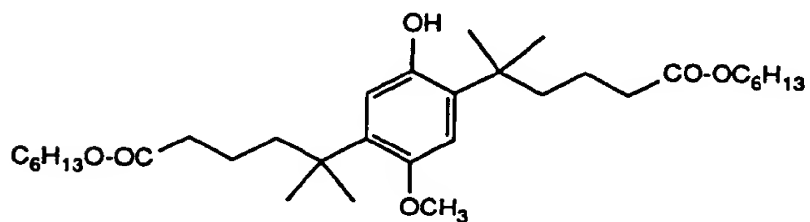
(ST-1)



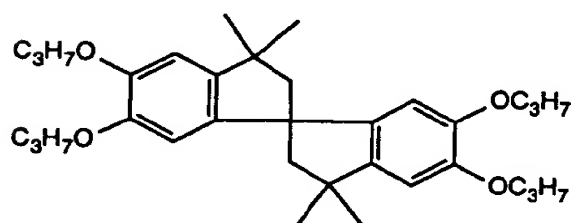
(ST-2)



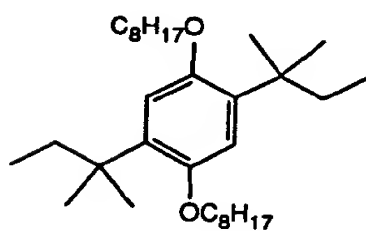
(ST-3)



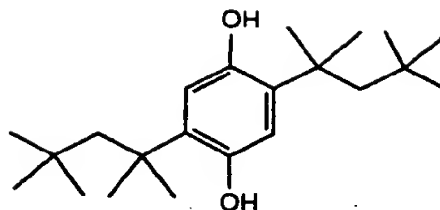
(ST-4)



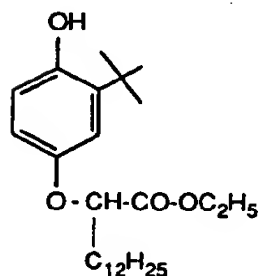
(ST-5)



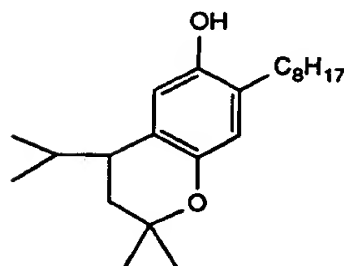
(ST-6)



(ST-7)



(ST-8)



Als Silberhalogenidemulsionen können übliche Silberchlorid-, -bromid oder -jodid-emulsionen verwendet werden oder Mischungen hiervon wie Silberchlorobromid- und Silberchloriodidemulsionen, worin die Silberhalogenide alle bekannten Kristallformen aufweisen können. Der Verwendung von Silberchloridemulsionen kommt im erfindungsgemässen Material besondere Bedeutung zu. Die Herstellung solcher Emulsionen sowie deren Sensibilisierung sind in RESEARCH DISCLOSURE, November 1989, Nr. 307,105 beschrieben. Diese Publikation erwähnt ferner eine Reihe von Bindemitteln für die genannten Emulsionen, welche auch in den erfindungsgemässen Materialien Anwendung finden können. Dasselbe gilt für die in der Publikation genannten Träger.

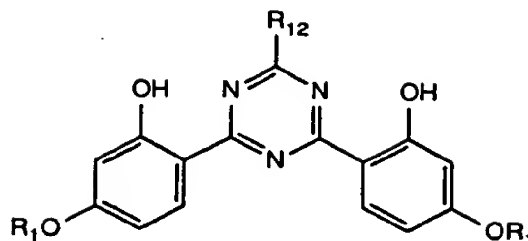
Die Silberhalogenidemulsion, welche zur Durchführung dieser Erfindung verwendbar ist, kann für alle gewünschten Wellenlängen sensibilisiert werden mit Hilfe von Sensibilisierungspigmenten. Es können hierfür Cyanin-Pigmente, Merocyanin-Pigmente, holopolare Pigmente, Hemicyanin-Pigmente, Styryl-Pigmente oder Hemioxanol-Pigmente verwendet werden.

In dem photosensitiven Material können wasserlösliche Farbstoffe enthalten sein, um beispielsweise die Klarheit zu verbessern, indem sie die Strahlenschädigung verhindern. Es können hierfür Oxonol-Farbstoffe, Hemioxonol-Farbstoffe, Styryl-Farbstoffe, Merocyanin-Farbstoffe, Cyanin-Farbstoffe, Anthrachinon-Farbstoffe und Azo-Farbstoffe verwendet werden.

Es können mit dem erfindungsgemässen Material auch weitere Materialien wie beispielsweise in JP-A-87/2 15,272, 92/9,035, 92/21,840 und EP-A-429,240 beschrieben verwendet werden.

Gegenstand vorliegender Erfindung sind auch Verbindungen der Formel

(1b)

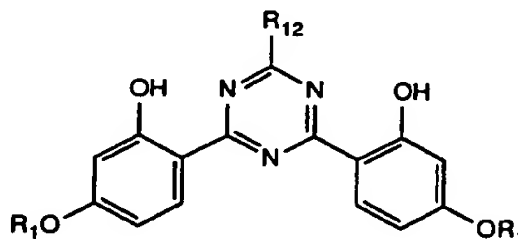


worin R_1 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_9$ ist, worin R_9 Phenylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder $-\text{CH}_2\text{OR}_{11}$ ist, worin R_{11} Cyclohexyl, Toly, Phenyl oder Benzyl ist, und R_{12} $-\text{OR}_{16}$ ist, worin R_{16} Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

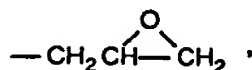
Hiervon bevorzugt sind solche Verbindungen, worin R_1 Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_9$ ist, worin R_9 $\text{CH}_2\text{OR}_{11}$ ist, worin R_{11} Benzyl ist, und R_{12} $-\text{OR}_{16}$ ist, worin R_{16} Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der Formel

(Ic)



worin R_1 unabhängig voneinander einen Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR}_x)\text{R}_y$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$,



$-\text{CH}_2\text{COR}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OR}_z$ bedeuten, wobei

R_x $-\text{COR}_a$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_r$,

R_y C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl,

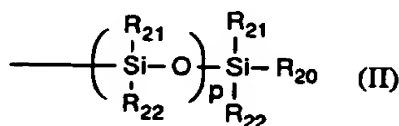
R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, $-\text{COR}_a$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

R_a C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Phenyl,

R_w C_1 - C_4 -Alkyl und

R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder

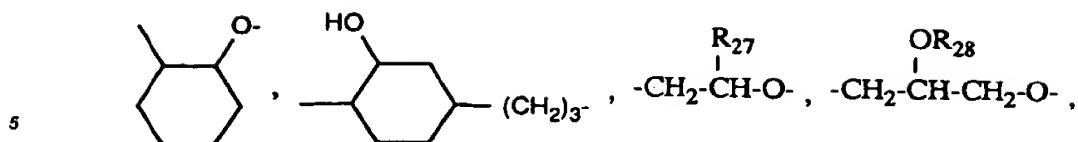
die Reste R_1 unabhängig voneinander eine Gruppe G-II bedeuten, wobei II eine Gruppe der Formel



ist

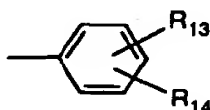
und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{R}_{28}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}(\text{X}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$,



- CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,
 worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,
 15 R₂₆ C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,
 R₂₇ C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, C₂-C₁₃-Alkoxyethyl,
 C₆-C₈-Cycloalkoxyethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,
 R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,
 R₂₉ Wasserstoff oder Methyl ist,
 20 X-O- oder -NR₂₃- bedeutet, worin R₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -(CH₂)₃-G-II oder -(CH₂)₃-
 O-G-II bedeutet,
 Y-O- oder -NH- bedeutet,
 R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten; und
 R₁₂ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel

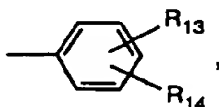
25



30

oder -OR₁₆ ist, vorzugsweise ist R₁₂ eine Gruppe der Formel

35



40 worin R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Chlor sind, und R₁₆ Alkyl mit 1 bis
 8 Kohlenstoffatomen oder durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, worin die Reste R₁ unabhängig voneinander Reste der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z, -CH₂COR_y oder -CH₂COCH₂OR_z bedeuten, wobei

R_x -COR₆, -COOR_w oder -SiR_pR_qR_r,

R_y C₁-C₈-Alkyl,

45 R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Benzyl, -COR₆ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-
 Hydroxyalkyl,

R₆ C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl,

R_w C₁-C₄-Alkyl und

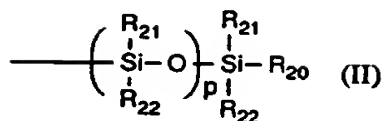
R_p, R_q und R_r unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl

50 bedeuten; oder

R₁ eine Gruppe G-II bedeuten,

wobei II eine Gruppe der Formel

55



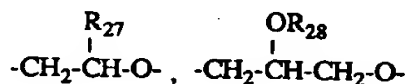
5

ist

und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:

10 $-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_q\text{-CO-X-(CH}_2)_r-$,



15

oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Y-(CH}_2)_q-$,

worin q und r unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 und p 0-50 sind,

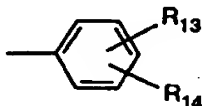
 R_{27} Methyl, Phenyl, C_3 - C_9 -Alkoxymethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

20 R_{28} eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

X und Y -O- bedeuten,

 R_{27} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, Phenyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy bedeuten; und R_{12} eine Gruppe der Formel

25



30 ist, worin

 R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Chlor sind.

Weiter bevorzugte Verbindungen sind solche, wie sie bei der Beschreibung des fotografischen Materials erwähnt sind.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

35

Beispiel 1:

Auf ein mit Polyethylen beschichtetes Trägermaterial wird zuerst eine Gelatineschicht aufgetragen, die Silberbromid, einen Magentakuppler und einen Stabilisator enthält, dann eine Gelatineschicht, die den UV-Absorber der Formel (I) enthält (Deckschicht).

40

Die Gelatineschichten enthalten folgende Komponenten (je m^2 Trägermaterial):

45

50

55

Komponente	AgBr-Schicht	Deckschicht
Gelatine	5.15 g	1.2 g
Härtungsmittel	300 mg	40 mg
Netzmittel	85 mg	100 mg
Silberbromid	520 mg* 260 mg**	-- --
Isononylphosphat	A	510 mg
Magentakuppler	0.535 mM	--
UV-Absorber	--	300 mg
Stabilisator	B	--

* bei Verwendung von 4-Aequivalentkupplern, ** bei Verwendung von 2-Aequivalentkupplern

A (Oelmenge) = 50 % der Magentakuppler-Menge,

B (Stabilisatormenge) = 35 % der Magentakuppler-Menge

Als Härter wird 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin verwendet, als Netzmittel das Natriumsalz der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure.

Die Mengen von Magentakuppler und Stabilisator sind in Tabelle 2 angegeben.

Auf die so erhaltenen Proben wird jeweils ein Stufenkeil mit einem Dichteunterschied von 0,15 logE pro Stufe aufbelichtet und anschliessend gemäss den Vorschriften des Herstellers im Verarbeitungsprozess E+2 der Firma Kodak für Negativ-Farbpapiere verarbeitet.

Nach Belichtung und Verarbeitung wird die Remissionsdichte im grün für die Magentastufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 45 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen.

Der Farbstoffverlust (-ΔD) in % ist in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Probe Nr.	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	-ΔD
1	M-1 (329)	ST-4 (118)	(3)	64
2	M-2 (417)	ST-8 (144)	(3)	61
3	M-3 (394)	ST-5 (128)	(3)	54
4	M-4 (485)	ST-1 (171)	(3)	62
5	M-4 (485)	ST-2 (171)	(3)	65
6	M-4 (48-5)	ST-3 (171)	(3)	60
7	M-1 (329)	ST-7 (118)	(3)	74
8	M-1 (329)	ST-6 (118)	(3)	85
9	M-6 (306)	ST-4 (107)	(3)	36
10	M-6 (306)	ST-1 (107)	(3)	40
11	M-1 (329)	ST-4 (118)	(10)	69
12	M-6 (306)	ST-4 (107)	(10)	41
13	M-6 (306)	ST-1 (107)	(10)	47
14	M-6 (306)	ST-4 (107)	(12)	39
15	M-6 (306)	ST-4 (107)	(24)	37
16	M-1 (329)	ST-4 (118)	-	87
17	M-2 (417)	ST-8 (144)	-	91
18	M-3 (394)	ST-5 (128)	-	84
19	M-4 (485)	ST-1 (170)	-	89
20	M-4 (485)	ST-2 (171)	-	87
21	M-4 (485)	ST-3 (171)	-	90
22	M-1 (329)	ST-7 (118)	-	89
23	M-1 (329)	ST-6 (118)	-	92
24	M-6 (306)	ST-4 (107)	-	65
25	M-6 (306)	ST-1 (107)	-	78

In den Proben, die einen erfindungsgemässen UV-Absorber enthalten, wird eine geringere Abnahme der Magentadichte festgestellt.

Beispiel 2:

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch ohne Stabilisator und unter Verwendung eines Cyankupplers. Die Zusammensetzung der Gelatineschichten (pro m²) ist folgende:

Komponente	AgBr-Schicht	Deckschicht
Gelatine	5.15 g	1.2 g
Härter	300 mg	40 mg
Netzmittel	170 mg	100 mg
Silberbromid	260 mg	--
Trikresylphosphat	A	510 mg
Cyankuppler	0.535 mM	--
UV-Absorber	--	300 mg

$$A \text{ (Oelmenge)} = 1,5 \times \text{Cyankupplermenge}$$

Die Mengen am Cyankuppler sind in Tabelle 3 angegeben:

Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wird die Remissionsdichte im Rot für die Cyanstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 30 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffdichteverlust (-ΔD) in % ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Probe Nr.	Cyankuppler	(mg)	UV-Absorber Nr.	-ΔD
26	E-1	(264)	(3)	12
27	E-2	(272)	(3)	19
28	E-5	(358)	(3)	26
29	E-6	(33)	(3)	28
30	E-1	(264)	(10)	14
31	E-3	(272)	(10)	19
32	E-5	(358)	(10)	28
33	E-6	(331)	(10)	29
34	E-2	(272)	(12)	19
35	E-2	(272)	(24)	19
36	E-6	(331)	(24)	28
37	E-1	(264)	-	20
38	E-2	(272)	-	25
39	E-3	(272)	-	23
40	E-5	(358)	-	39
41	E-6	(331)	-	42

In den Proben, die einen erfindungsgemässen UV-Absorber enthalten, ist eine geringere Abnahme in der Dichte des Cyanfarbstoffs festzustellen.

Beispiel 3:

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen, jedoch ohne Stabilisator und unter Verwendung eines Gelbkupplers. Die Zusammensetzung der Gelatineschichten (pro m²) ist folgende:

Komponente	AgBr-Schicht	Deckschicht
Gelatine	5.15 g	1.2 g
Härtungsmittel	300 mg	40 mg
Netzmittel (anionisch)	340 mg	100 mg
Silberbromid	520 mg	--
Trikresylphosphat	A	510 mg
Gelbkuppler	1.07 mM	--
UV-Absorber	--	300 mg

A (Oelmenge) = 33 % der Gelbkuppler-Menge

Die Menge an Gelbkuppler ist in Tabelle 4 angegeben.

Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wird die Remissionsdichte im Blau für die Gelbstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit total 15 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust (-ΔD) in % ist in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Probe Nr.	Gelbkuppler	(mg)	UV-Absorber Nr.	- ΔD
42	Y-1	(819)	(3)	25
43	Y-2	(859)	(3)	16
44	Y-3	(973)	(3)	20
45	Y-4	(812)	(3)	22
46	Y-6	(813)	(3)	27
47	Y-7	(835)	(3)	28
48	Y-1	(819)	(10)	30
49	Y-3	(973)	(10)	24
50	Y-7	(835)	(10)	33
51	Y-1	(819)	-	49
52	Y-2	(859)	-	36
53	Y-3	(973)	-	52
54	Y-4	(812)	-	44
55	Y-6	(813)	-	51
56	Y-7	(835)	-	52
56a	Y-8	(927)	-	57
56b	Y-8	(927)	(3)	33
56c	Y-8	(927)	(12)	35

In den Proben, die einen erfindungsgemässen UV-Absorber enthalten, ist eine geringere Abnahme in der Gelbfarbstoffdichte festzustellen.

Beispiel 4:

Es wird wie in Beispiel 1 vorgegangen.

Die Mengen an Magentakuppler und Stabilisator sind in Tabelle 5 angegeben.

Es wird die Remissionsdichte im Blau für die Vergilbung gemessen. Dann wird der Keil in einem Atlas-Beleuchtungsgerät mit total 15 kJ/cm² belichtet, erneut die Remissionsdichte (in Blau) gemessen und die Gelbfarbstoffzunahme ($-\Delta D_B$) berechnet. Die Vergilbung ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

Probe Nr.	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	$-\Delta D_B$
57	M-1 (329)	ST-4 (118)	(3)	10
58	M-1	ST-4 (118)	(12)	14
59	M-1	ST-4 (118)	-	33
60	M-1	ST-7 (118)	(3)	8
61	M-1	ST-7 (118)	-	28
62	M-1	ST-6 (118)	(3)	3
63	M-1	ST-6 (118)	-	31
64	M-2 (417)	ST-8 (144)	(3)	13
65	M-2	ST-8 (144)	-	25
66	M-3 (394)	ST-5 (128)	(3)	8
67	M-3	ST-5 (128)	-	21
68	M-4 (485)	ST-1 (171)	(3)	14
69	M-4	ST-1 (171)	-	30
70	M-4	ST-2 (171)	(3)	2
71	M-4	ST-2 (171)	-	25
72	M-4	ST-3 (171)	(3)	12
73	M-4	ST-3 (171)	-	24

In den Proben, die einen erfindungsgemässen UV-Absorber enthalten, ist eine geringere Vergilbung festzustellen.

Beispiel 5:

Die in der nachstehenden Tabelle aufgeführte Menge von UV-Absorber wird in 2 ml Essigester gelöst. 1 ml von dieser Lösung wird mit 9 ml einer wässrigen Gelatinelösung (welche 27,6 g/l Gelatine und 6,8 g/l einer 8%igen wässrigen Lösung von 4,8-Diisobutyl-naphthalen-2-sulfonsäure (Natriumsalz) als Netzmittel enthält) gemischt. Diese Mischung wird 3 Minuten mit Ultraschall emulgiert. 7,5 ml dieser UV-Absorber Emulsion wird mit 4,5 ml einer wässrigen Härterlösung (bestehend aus 0,24 % von 2-Hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kaliumsalz) gemischt. 8 ml dieser Emulsion werden auf einen Polyesterträger (13x18 cm) gegossen. Der Guss wird 7 Tage bei Raumtemperatur gehärtet. Mit einem UV-Spektrometer werden nun Werte für die maximale Dichte im Bereich von 330-380 nm erfasst. Dann wird die Probe in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 60 kJ/cm² belichtet, erneut die maximale Dichte bestimmt und die Differenz ($-\Delta D$ in %) zwischen den entsprechenden Werten berechnet:

Tabelle 6

Probe Nr.	UV-Absorber (mg)		UV-Absorberverlust -DD (%)	
			Atlas	60 kJ/cm ²
74	(3)	(41)	0	
75	(4)	(49)	1	
76	(5)	(63)	1	
77	(6)	(42)	0	
78	(7)	(40)	0	
79	(8)	(50)	3	

Beispiel 6:Führt man wie in Beispiel 1 aber① belichtet man nur 30 kJ/cm²

② mischt man UV-Absorber der Erfindung (150 mg) mit Hydroxybenztriazole (150 mg)

Tabelle 7

Probe Nr.	Magentakuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	-ΔD
80	M-1 (329)	ST-4 (118)	-	61
81	M-1 (329)	ST-4 (118)	(3) HBT-10	46
82	M-1 (329)	ST-4 (118)	(10) HBT-10	45
83	M-1 (329)	ST-4 (118)	(3) HBT-8	46
84	M-1 (329)	ST-5 (128)	-	65
85	M-1 (329)	ST-5 (128)	(3) HBT-10	34
86	M-6 (306)	ST-4 (128)	-	65
87	M-6 (306)	ST-4 (118)	(3) HBT-10	21
88	M-6 (306)	ST-4 (118)	(3) HBT-5	19
89	M-6 (306)	ST-4 (118)	(12) HBT-5	20

Beispiel 7:

Auf ein mit Polyethylen beschichtetes Trägermaterial wird eine Gelatineschicht aufgetragen, die Silberbromid, einen Cyankuppler und einen UV-Absorber der Formel (I) enthalten. Die Gelatineschicht enthält folgende Komponenten (je m² Trägermaterial)

Komponente	AgBr-Schicht
Gelatine	5.15 g
Härtungsmittel	300 mg
Netzmittel (anionisch)	170 mg
Silberbromid	260 mg
Trikresylphosphat	A
Cyankuppler	0.535 mM
UV-Absorber	siehe Tabelle Y

$$A \text{ (Ölmenge)} = 1,5 \times \text{Cyankupplermenge}$$

Nach Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben, wird die Remissionsdichte im Rot für die Cyanstufe mit einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 des Keils gemessen. Dann wird er Keil in einem Atlas-Belichtungsgerät mit 30 kJ/cm² belichtet und erneut die Remissionsdichte gemessen. Der Farbstoffverlust (-ΔD) in % ist in Tabelle Y angegeben.

Tabelle Y

Probe Nr.	Cyankuppler	(mg)	UV-Absorber	Nr. (mg)	-ΔD
90	E-5	(358)	-		41
91	"	"	(3)	(358)	29
92	"	"	(10)	(358)	30
93	E-6	(321)	-		44
94	"	"	(3)	(331)	35
95	"	"	(10)	(331)	36

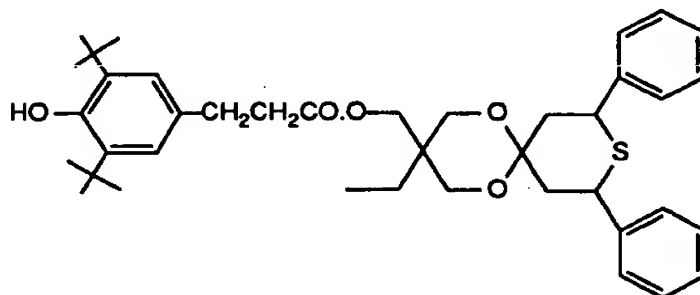
Beispiel 8:

Führt man wie in Beispiel 4 aber man mischt UV-Absorber der Erfindung (150 mg) mit einem Hydroxybenztriazol (150 mg)

Probe Nr.	Gelbkuppler (mg)	UV-Absorber Nr.	-ΔD
96	Y-8 (927)	-	57
97	Y-8 (927)	(3) HBT-10	36
98	Y-8 (927)	(3) HBT-8	34

Beispiel 9:

Führt man wie in Beispiel 4 aber gibt man zusätzlich einen Stabilisator der folgenden Formel zu



ST-Y1

Probe Nr.	Gelbkuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	-ΔD %
99	Y-8 (927)	ST-Y1 (273)	-	31
100	Y-8 (927)	ST-Y1 (273)	(3)	10

Beispiel 10:

Führt man wie in Beispiel 9 aber mischt man UV-Absorber der Erfindung (150 mg) mit einem Hydroxybenztriazol (150 mg)

Probe Nr.	Gelbkuppler (mg)	Stabilisator (mg)	UV-Absorber Nr.	-ΔD %
101	Y-8 (927)	ST-Y1 (273)	-	31
102	Y-8 (927)	ST-Y1 (273)	(3)	10
103	Y-8 (927)	ST-Y1 (273)	(3) HBT-8	9

Beispiel 11:

Es wird ein photographisches Material mit folgendem Schichtbau hergestellt:

5

10

15

20

Schutzschicht
Rotempfindliche Schicht
Zweite Gelatinezwischen-schicht
Grünempfindliche Schicht
Erste Gelatinezwischen-schicht
Blauempfindliche Schicht
Polyethylen-Träger

25

Die Gelatineschichten bestehen aus folgenden Komponenten (je m² Trägermaterial):Blauempfindliche Schicht

30

35

40

45

50

55

Gelbkuppler Y-2	859 mg
Trikresylphosphat	286 mg
Gelatine	5,15 g
Härter	300 mg
Netzmittel	340 mg
AgBr	520 mg

Erste Gelatinezwischen-schicht

5

Gelatine	3,90 g
Härter	230 mg
Netzmittel	65 mg

10

15 Grünempfindliche Schicht

20

Magentakuppler M-6	306 mg
Trikresylphosphat	153 mg
Gelatine	5,15 g
Härter	300 mg
Netzmittel	85 mg
AgBr	260 mg
Stabilisator	107 mg

25

30

35

40

Zweite Gelatinezwischen-schicht

45

Gelatine	3,90 g
Härter	230 mg
Netzmittel	65 mg

50

55

Rotempfindliche Schicht

5

10

15

20

Cyankuppler E-6	331 mg
Trikresylphosphat	496 mg
Gelatine	5,15 g
Härter	300 mg
Netzmittel	170 mg
AgBr	260 mg

Eine Schutzschicht wird mit und ohne UV-Absorber hergestellt

25

30

35

40

45

	mit UV-Absorber	ohne UV-Absorber
Gelatine	1,2 g	2,4 g
UV-Absorber	300 mg	---
Trikresylphosphat	510 mg	---
Härtungsmittel	40 mg	80 mg
Netzmittel	100 mg	200 mg

50

55

Probe Nr.	UV-Absorber
104	-
105	(3)
106	(12)

- Als Härter und Netzmittel werden die entsprechenden Verbindungen gemäss Beispiel 1 verwendet.
 Auf die 3 Proben 104- 106 werden (mit blauem, grünem bzw. rotem Licht) jeweils drei Stufenkeile mit einem Dichteunterschied von 0,15 kJ pro Stufe aufbelichtet.
 Anschliessend wird gemäss Verarbeitungsprozess EP2 (Kodak) für Negativ-Farbpapiere verfahren.
 Nach Belichtung und Verarbeitung werden die Remissionsdichten im Rot für die Cyanstufe, im Grün für die Magentastufe und im Blau für die Gelbstufe bei einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 der Keile gemessen. Dann werden die Keile in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 15 kJ/cm² belichtet und es werden erneut die Remissionsdichten gemessen.
 Auch bei dem Magentakeil wird die Remissionsdichte vor und nach der Belichtung im Blau für die Vergilbung gemessen.
 Die Anwesenheit der UV-Absorber reduziert den Farbstoffdichteverlust des Cyan-, Magenta- und Gelbbildfarbstoffs sowie die Vergilbung.

Beispiel 12:

- Es wird ein photographisches Material mit folgendem Schichtbau hergestellt:

oberste Schicht
Rotempfindliche Schicht
Zweite Gelatinezwischenschicht
Grünempfindliche Schicht
Erste Gelatinezwischenschicht
Blauempfindliche Schicht
Polyethylen-Träger

- Die Gelatineschichten bestehen aus folgenden Komponenten (je m² Trägermaterial):

Blauempfindliche Schicht

α -(3-Benzyl-4-ethoxyhydantoin-1-yl)- α -pivaloyl-2-chloro-5-[α -(2,4-di-t-amy(phenoxy)butanamido)acetanilid

- (400 mg)
 α -(1-Butyl-phenylurazol-4-yl)- α -pivaloyl-5-(3-dodecansulfonyl-2-methylpropanamido)-2-methoxyacetamid
 (400 mg)
 Dibutylphthalat (130 mg)
 5 Dinonylphthalat (130 mg)
 Gelatine (1200 mg)
 1,5-Dioxa-3-ethyl-3-[β -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-8,10-diphenyl-9-thia-[5,5]spiro-undecan (150 mg)
 10 Bis(1-acryloyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)2,2-bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate (150 mg)
 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxy-(2,4-di-t-amylphenyl)-benzoate (150 mg)
 Poly(N-t-butylacrylamid) (50 mg)
 blauempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (240 mg)

15

Erste Gelatinezwischen-schicht

- Gelatine (1000 mg)
 2,5-Di-t-octylhydrochinon (100 mg)
 20 5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (100 mg)
 Dibutylphthalat (200 mg)
 Diisodecylphthalat (200 mg)

25 Grünempfindliche Schicht

- 7-Chloro-2-[2-[2-(2,4-di-t-amylphenoxy)octanamido]-1-methylethyl]-6-methyl-1H-pyrazolo[1,5-b][1,2,4]triazol (100 mg)
 6-t-Butyl-7-chloro-3-(3-dodecansulfonylpropyl)-1H-pyrazolo[5,1-o][1,2,4]triazol (100 mg)
 30 Dibutylphthalat (100 mg)
 Dikresylphosphat (100 mg)
 Trioctylphosphat (100 mg)
 Gelatine (1400 mg)
 3,3,3',3'-Tetramethyl-5,5',6,6'-tetrapropoxy-1,1'-spirobiindane (100 mg)
 35 4-(i-Tridecyloxyphenyl)thiomorpholine-1,1-dioxide (100 mg)
 4,4'-Butyliden-bis(3-methyl-6-t-butylphenol) (50 mg)
 2,2'-Isobutyliden-bis(4,6-dimethylphenol) (10 mg)
 3,5-Dichloro-4-(hexadecyloxycarbonyloxy)ethylbenzoat (20 mg)
 3,5-Bis[3-(2,4-di-t-amylphenoxy)propylcarbamoyl]natriumbenzolsulfinat (20 mg)
 40 grünempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (150 mg)

Zweite Gelatinezwischen-schicht

- Gelatine (1000 mg)
 45 5-Chloro-2-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)benz-1,2,3-triazol (200 mg)
 2-(3-Dodecyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)benz-1,2,3-triazol (200 mg)
 Trinonylphosphat (300 mg)
 2,5-Di-t-octylhydrochinon (50 mg)
 50 5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (50 mg)

Rotempfindliche Schicht

- 2-[α -(2,4-Di-t-amylphenoxy)butanamido]-4,6-di-chloro-5-ethylphenol (150 mg)
 55 2,4-Dichloro-3-ethyl-6-hexadecanamidophenol (150 mg)
 4-Chloro-2-(1,2,3,4,5-pentafluorobenzamido)-5-[2-(2,4-di-t-amylphenoxy)-3-methylbutanamido]phenol (100 mg)
 Dioctylphthalat (100 mg)

Dicyclohexylphthalat (100 mg)
 Gelatine (1200 mg)
 5-Chloro-2-(3,5-di-t-butyl-2-hydroxyphenyl)benz-1,2,3-triazol (100 mg)
 2-(3-Dodecyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)benz-1,2,3-triazol (100 mg)
 5 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxy-(2,4-di-t-amyphenyl)-benzoate (50 mg)
 Poly(N-t-butylacrylamid) (300 mg)
 N,N-Diethyl-2,4-di-t-amyphenoxycetamid (100 mg)
 2,5-Di-t-octylhydrochinon (50 mg)
 rotempfindliche Silberchlorobromid-emulsion (200 mg)

10

Die oberste Schicht wird mit und ohne UV-Absorber hergestellt

mit UV-Absorber:

2,5-Di-t-octylhydrochinon (20 mg)
 15 5-[2,5-Dihydroxy-4-(4-hexyloxycarbonyl-1,1-dimethylbutyl)phenyl]-5-methylhexansäurehexylester (20 mg)
 Gelatine (400 mg)
 Trinonylphosphat (120 mg)
 UV-Absorber Verb. Nr. (3) (200 mg)

20

ohne UV-Absorber:

Gelatine (800 mg)

Als Härter wird 2,4-Dichlor-6-hydroxytriazin verwendet, als Netzmittel das Natriumsalz der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure.

25 Auf die 2 Proben werden (mit blauem, grünem bzw. rotem Licht) jeweils drei Stufenkeile mit einem Dichteunterschied von 0, 15 kJ pro Stufe aufbelichtet.

Anschliessend wird gemäss Verarbeitungsprozess RA-4 (Kodak) für Farbpapiere verfahren.

Nach Belichtung und Verarbeitung werden die Remissionsdichten im Rot für die Cyanstufe, im Grün für die Magentastufe und im Blau für die Gelbstufe bei einer Dichte zwischen 0,9 und 1,1 der Keile gemessen. Dann werden die Keile in einem Atlas-Belichtungsgerät mit insgesamt 15 kJ/cm² belichtet und es werden erneut
 30 die Remissionsdichten gemessen.

Auch bei dem Magentakeil wird die Remissionsdichte vor und nach der Belichtung im Blau für die Vergilbung gemessen.

Die Anwesenheit der UV-Absorber reduziert den Farbstoffdichteverlust des Cyan-, Magenta- und Gelbbildfarbstoffs.

35

Beispiel 13:

Herstellung von

40 2,4-Di-[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-6-methoxy-1,3,5-triazin 10 g 2,4-Di-(2,4-dihydroxyphenyl)-6-methoxy-1,3,5-triazin werden mit 100 ml Butylglycidylether und 0,20 g Tetrabutylammoniumbromide drei Stunden bei 130°C gerührt. Anschliessend lässt man auf 80°C abkühlen, versetzt mit 100 ml Essigester und 2,0 g Prolith Rapid, filtriert über Kieselgur und entfernt das Lösungsmittel unter reduziertem Druck. Danach destilliert man den überschüssigen Butylglycidylether unter Vakuum ab. So erhält man 2,4-Di-[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-6-methoxy-1,3,5-triazin, dass nach Umkristallisierung aus Ethanol einen
 45 Schmelzpunkt von 108-109°C besitzt.

Verwendet man anstelle Butylglycidylether 2-Aethylhexylglycidylether, so erhält man 2,4-Di-{2-hydroxy-4-[3-(2-ethylhexoxy)-2-hydroxypropoxy]phenyl}-6-methoxy-1,3,5-triazin mit einem Schmelzpunkt von 98-99°C.

50

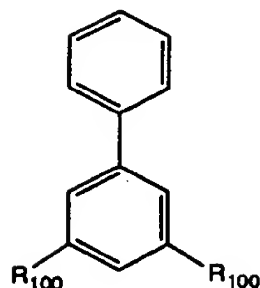
Beispiel 14:

Herstellung von

55

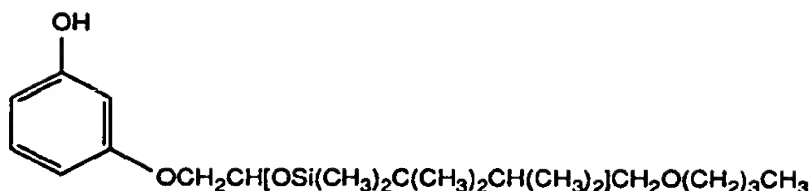
5

10

wobei R₁₀₀

15

20



entspricht

25

Zu einer Lösung von 15 g 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butoxypropyloxy)-phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin und 7,15 g Imidazol in 100 ml N,N'-Dimethylacetamid wird unter Stickstoff 9,4 g Thexyl-dimethylchlorsilan getropft. Nach 12 Stunden bei Zimmertemperatur wird das Reaktionsgemisch im Rotavapor eingedampft. Der Rückstand wird in 200 ml Essigsäureethylesteraufgenommen. Nach der Filtration wird das Filtrat eingengt und das erhaltene Rohprodukt auf Kieselgel (Laufmittel: Hexan/Essigsäureethylester 20:1) gereinigt. Man erhält

30

3,5 g der Verbindung als leicht gelbes Harz.

Elementaranalyse: C₅₁H₇₉N₃O₈Si₂
 Berechnet: C 66,7; H 8,67; N 4,57 %
 Gefunden: C 66,38; H 8,80; N 4,42 %

35

Beispiel 15:

Herstellung einer Mischung von 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-hydroxy-propyloxy)phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin und 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(3'-(2-ethyl-hexyloxy)-2'-hydroxy-propyloxy)phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin

40

Eine Mischung von 20,0 g 2,4-Bis[2,4-dihydroxy-phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin, 7,7 g n-Butyl-glycidylether, 10,9 g 2-Ethylhexyl-glycidylether und 2,0 g Phosphor-triphenylethyl-bromid wird in 100 ml Mesitylen während 5 Stunden bei 150°C gehalten. Mesitylen wird mit dem Rotavapor entfernt und das Rohprodukt in 50 ml Ethylacetat aufgenommen.

45

Man gibt die Lösung auf eine Kieselgelschicht (2 cm) und eluiert mit 200 ml Ethylacetat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man in 60 ml Ethylacetat um und erhält 28,9 g der Mischung der Verbindungen als einen hellgelben Feststoff (Smp. 66-70°C).

Elementaranalyse: C₃₉H₅₁N₃O₈
 Berechnet: C 67,90; H 7,45; N 6,09 %
 Gefunden: C 67,64; H 7,43; N 6,02 %

50

Beispiel 16:

Herstellung von 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-methoxycarbonyloxy-propoxy)-phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin Eine Mischung von 5,0 g 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-hydroxy-propyloxy)-phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin, 8,7 g Methylchlorformiat und 2 Tropfen Pyridin wird in 50 ml Toluol während 40 Stunden bei 100°C gehalten. Die Mischung wird am Rotavapor eingedampft und auf einer Kieselgelsäule mit Ethylacetat/Petrolether (1:1) gereinigt. Man erhält 3,3 g der Verbindung als leicht gelbes Harz.

55

Elementaranalyse: C₃₉H₄₇N₃O₁₂

Berechnet: C 62,47; H 6,32; N 5,60 %
 Gefunden: C 62,34; H 6,41; N 5,39 %

Beispiel 17:

5

Herstellung von 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-valeroyloxy-propoxy)phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin
 Eine Mischung von 5,0 g 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-hydroxy-propyloxy)phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2,2 g Valeroylchlorid und 5 Tropfen Pyridin wird in 50 ml Toluol während 5 Stunden bei 80-85°C gehalten, wobei HCl entweicht. Die Mischung wird am Rotavapor eingedampft und auf einer Kieselgelsäule (Kieselgel 60, 230-400 mesh) mit Ethylacetat/Petrolether (4:1) gereinigt. Man erhält 4,4 g der Verbindung als leicht gelbes dickes Öl.

10

Elementaranalyse: $C_{45}H_{59}N_3O_{10}$
 Berechnet: C 67,40; H 7,41; N 5,23 %
 Gefunden: C 67,32; H 7,61; N 5,14 %

15

Beispiel 18:

Herstellung von 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-acetoxy-propoxy)phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin
 Eine Mischung von 4,0 g 2,4-Bis[2-hydroxy-4-(3'-n-butoxy-2'-hydroxy-propyloxy)phenyl]-6-phenyl-1,3,5-triazin, 1,6 g Acetylchlorid und 2 Tropfen Pyridin wird in 50 ml Toluol während 4 Stunden bei 60°C gehalten, wobei HCl entweicht. Die Mischung wird am Rotavapor eingedampft, mit 300 ml Ethylacetat aufgenommen und durch eine Kieselgelschicht (1 cm; Kieselgel 60, 230-400 mesh) filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 4,4 g der Verbindung als leicht gelbes Harz.

20

Elementaranalyse: $C_{39}H_{47}N_3O_{10}$
 Berechnet: C 65,26; H 6,60; N 5,85 %
 Gefunden: C 64,85; H 6,76; N 5,60 %

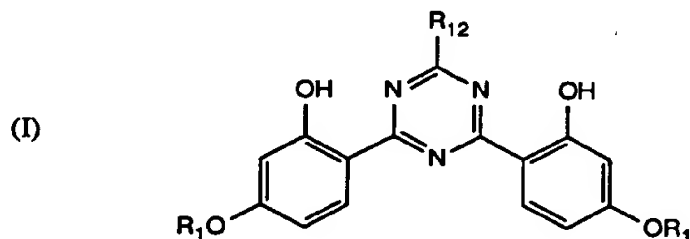
25

Patentansprüche

30

1. Photographisches Material enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht, beziehungsweise oberhalb der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel

35



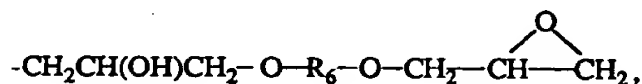
40

45

entspricht, worin

die Reste R_1 unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert mit Hydroxyl, Alkenoxy mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, $-CO_2H$, $-CO_2R_2$ und/oder $-O-COR_6$ durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl oder Glycidylalkyl mit 3 bis 50 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, eine Gruppe der Formel

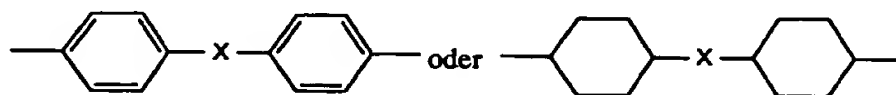
50



55

Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Alkylteil, $-\text{COR}_7$, SO_2R_8 oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_9$ sind, wobei R_2 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff unterbrochenes Alkyl oder Hydroxyalkyl mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, Glycidyl, Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Alkylphenyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Phenyl, Furfuryl oder ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}_9$ ist, R_5 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist,

R_6 Alkyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder eine Gruppe der Formel



ist,

R_7 Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist,

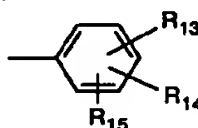
R_8 Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Alkylphenyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und

R_9 Phenylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{OR}_{11}$ ist, wobei

X $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ist und

R_{11} Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl oder Toly ist, und

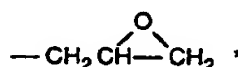
R_{12} Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Benzyl, Cyclohexyl oder eine Gruppe der Formel



oder OR_{16} ist, worin

R_{13} , R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Halogen sind, und R_{16} Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert mit Phenoxy, Benzoyloxy oder $-\text{CO}_2\text{R}_8$ ist, wobei R_8 die angegebene Bedeutung hat;

oder die Reste R_1 unabhängig voneinander ein Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{R}_y$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$,



$-\text{CH}_2\text{COR}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OR}_z$ sind, wobei

R_x H, $-\text{COR}_a$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_r$,

R_y C_1 - C_{18} -Alkyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl,

R_z C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, $-\text{COR}_a$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1 - C_{24} -Alkyl oder C_2 - C_{24} -Hydroxyalkyl,

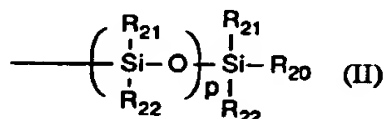
R_a C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl oder Phenyl,

R_w C_1 - C_4 -Alkyl und

R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl oder Phenyl

bedeuten; oder

die Reste R_1 unabhängig voneinander eine Gruppe G-II sind, wobei II eine Gruppe der Formel



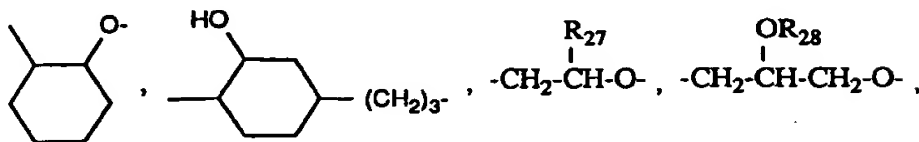
ist
und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:

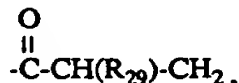
$-(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_q-O-$, $-(CH_2)_q-O-R_{26}-$, $-(CH_2)_q-CO-X-(CH_2)_r-$, $-(CH_2)_q-CO-X-(CH_2)_r-O-$,

5

10



15



$-CH_2-CH(OH)-CH_2-Y-(CH_2)_q-$,

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

20

R_{26} C_1-C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,

R_{27} C_1-C_{12} -Alkyl, C_6-C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, C_2-C_{13} -Alkoxyethyl, C_6-C_8 -Cycloalkoxyethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

R_{28} eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

R_{29} Wasserstoff oder Methyl ist,

25

X -O- oder $-NR_{23}-$ bedeutet, worin R_{23} Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder eine Gruppe $-(CH_2)_3-G-II$ oder $-(CH_2)_3-O-G-II$ bedeutet,

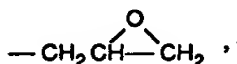
Y -O- oder $-NH-$ bedeutet,

R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander C_1-C_{18} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C_1-C_{18} -Alkoxy bedeuten.

30

2. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R_1 unabhängig voneinander einen Rest der Formel $-CH_2-CH(OR_x)R_y$, $-CH_2CH(OR_x)CH_2OR_x$,

35



$-CH_2COR_y$ oder $-CH_2COCH_2OR_z$ bedeuten, wobei

R_x H, $-COR_s$, $-COOR_w$ oder $-SiR_pR_qR_r$,

40

R_y C_1-C_{18} -Alkyl oder Phenyl- C_1-C_4 -Alkyl,

R_z C_1-C_{18} -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkenyl, Phenyl- C_1-C_4 -Alkyl, $-COR_s$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_1-C_{24} -Alkyl oder C_2-C_{24} -Hydroxyalkyl,

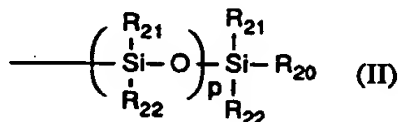
R_s C_1-C_{18} -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkenyl oder Phenyl,

R_w C_1-C_4 -Alkyl und

45

R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander C_1-C_6 -Alkyl oder Phenyl bedeuten; oder die Reste R_1 unabhängig voneinander eine Gruppe G-II bedeuten, wobei II eine Gruppe der Formel

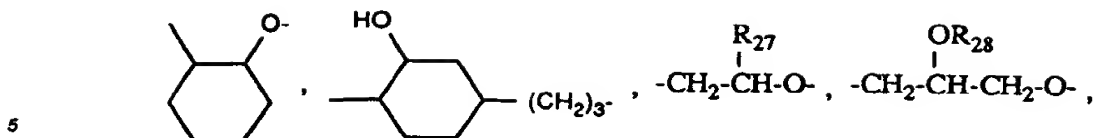
50



55

ist
und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist: $-(CH_2)_q-$, $-(CH_2)_q-O-$, $(CH_2)_q-O-R_{26}-$, $-(CH_2)_q-CO-X-(CH_2)_r-$, $(CH_2)_q-CO-X-(CH_2)_r-O-$,



- CH₂-CH(OH)-CH₂-Y-(CH₂)_q-,
 worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,
 15 R₂₆ C₁-C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,
 R₂₇ C₁-C₁₂-Alkyl, C₆-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, C₂-C₁₃-Alkoxymethyl, C₆-C₈-Cycloalkoxymethyl oder Phenoxy-methyl bedeutet,
 R₂₈ eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,
 R₂₉ Wasserstoff oder Methyl ist,
 20 X -O- oder -NR₂₃- bedeutet, worin R₂₃ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder eine Gruppe -(CH₂)₃-G-II oder -(CH₂)₃-O-G-II bedeutet,
 Y -O- oder -NH- bedeutet,
 R₂₀, R₂₁ und R₂₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C₁-C₁₈-Alkoxy bedeuten; und
 25 R₁₂ Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel

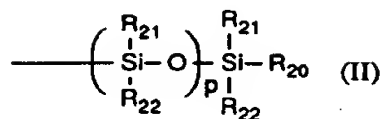


oder -OR₁₆ ist, vorzugsweise ist R₁₂ eine Gruppe der Formel



40 worin R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Chlor sind, und R₁₆ Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

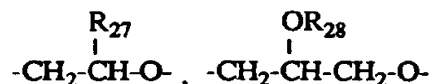
3. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste R₁ unabhängig voneinander Reste der Formel -CH₂-CH(OR_x)R_y, -CH₂CH(OR_x)CH₂OR_z, -CH₂COR_y oder -CH₂COCH₂OR_z bedeuten, wobei
 45 R_x H, -COR_s, -COOR_w oder -SiR_pR_qR_n,
 R_y C₁-C₈-Alkyl,
 R_z C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl, Benzyl, -COR_s oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₁-C₂₄-Alkyl oder C₂-C₂₄-Hydroxyalkyl,
 50 R_s C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₁₈-Alkenyl oder Phenyl,
 R_w C₁-C₄-Alkyl und
 R_p, R_q und R_n unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl bedeuten; oder
 R₁ eine Gruppe G-II bedeuten,
 55 wobei II eine Gruppe der Formel



ist
und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:

$-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-$,



oder $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Y}-(\text{CH}_2)_q-$,

worin q und r unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 und p 0-50 sind,

R_{27} Methyl, Phenyl, C_3 - C_8 -Alkoxymethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

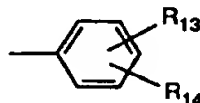
R_{28} eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

X und Y -O- bedeuten,

R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, Phenyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy

bedeuten; und

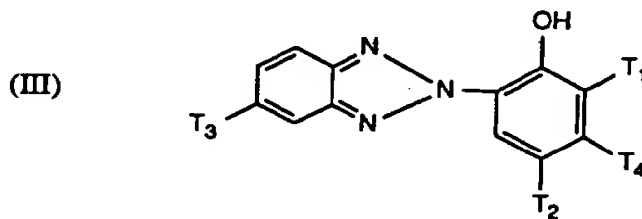
R_{12} eine Gruppe der Formel



ist, worin

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Chlor sind.

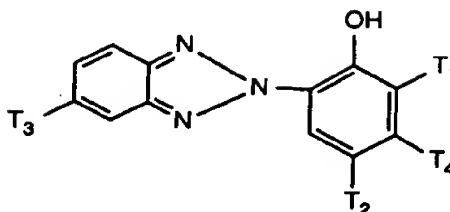
4. Photographisches Material nach Anspruch 1, welches eine weitere Schicht mit einem UV-Absorber der Formel (I) enthält, welche zwischen der grün- und rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist, oder wobei der UV-Absorber der Formel (I) zusätzlich in der rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es in der weiteren Schicht und/oder in der rottempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht anstelle des UV-Absorbers der Formel (I) einen UV-Absorber vom Benzotriazoltyp enthält, insbesondere der Formel



worin T_1 , T_2 und T_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T_4 Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist.

5. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und/oder eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie eine Protektionsschicht, wobei zwischen der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht und der Protektionsschicht eine Schicht mit einem UV-Absorber angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, dass (a) der UV-Absorber der Formel

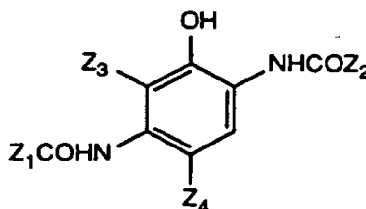
(III)



entspricht, worin T_1 , T_2 und T_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkyl substituiert mit einer Carbonsäureestergruppe, Alkoxy, Aryloxy, Hydroxyl oder Acyloxy sind und T_4 Wasserstoff, Alkoxy, Aryloxy oder Acyloxy ist, und (b) das Material mindestens eine weitere Schicht aufweist, welche einen UV-Absorber der Formel (I) enthält.

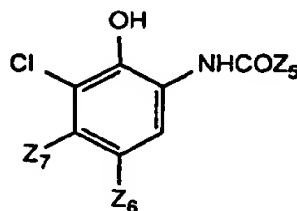
6. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger mindestens 2 Silberhalogenidemulsionsschichten mit einer zwischen diesen Schichten liegenden Schicht mit einem UV-Absorber, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber der Formel (I) entspricht.
7. Photographisches Material, enthaltend auf einem Träger eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls eine blauempfindliche und/oder grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen UV-Absorber der Formel (I) enthält.
8. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in den Schichten, die einen UV-Absorber enthalten können, eine Mischung aus den UV-Absorbem der Formeln (I) und (III) vorliegt.
9. Photographisches Material nach Anspruch 1, 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Cyankuppler der Formel

(E-7)



und/oder der Formel

(E-8)

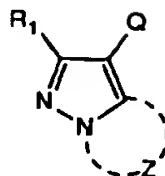


enthält, worin

Z_1 Alkyl, Aryl, Z_2 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, eine heterocyclische Gruppe, oder eine Ballastgruppe, Z_3 Wasserstoff oder Halogen ist, Z_1 und Z_3 zusammen einen Ring bilden können, und Z_4 Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist, und Z_5 eine Ballastgruppe, Z_6 Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe und Z_7 Alkyl ist.

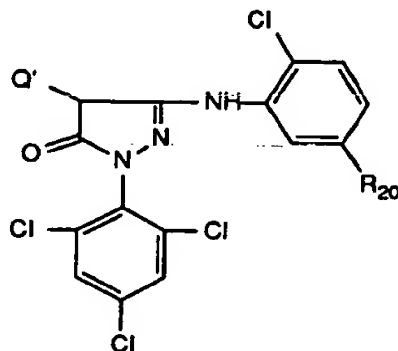
10. Photographisches Material nach Anspruch 1, 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Magentakuppler der Formel

(M-7)



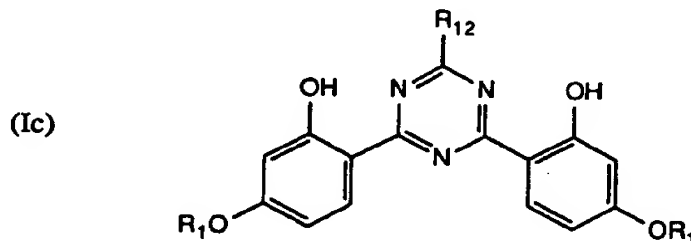
enthält, worin R_1 Wasserstoff oder ein Substituent ist, Z die zur Vervollständigung eines 5-gliedrigen Ringes mit 2 oder 3 Stickstoffatomen notwendigen nichtmetallischen Atome darstellt, wobei dieser Ring substituiert sein kann, und Q Wasserstoff oder eine Abgangsgruppe ist.

11. Photographisches Material nach Anspruch 1, 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die grüneempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht einen Magentakuppler der Formel

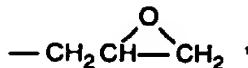


enthält, worin R_{20} Wasserstoff, Alkyl, Acylamino, Carbamoyl, Sulfamoyl, Sulfonamido, Alkoxycarbonyl, Acyloxy oder eine Urethangruppe ist und Q' eine Abgangsgruppe ist.

12. Verbindungen der Formel



worin R_1 unabhängig voneinander einen Rest der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)_y$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$,



$-\text{CH}_2\text{COR}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OR}_z$ bedeuten, wobei

R_x $-\text{COR}_a$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_r$,

R_y $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl,

R_z $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl, Phenyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $-\text{COR}_a$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -Alkyl oder $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ -Hydroxyalkyl,

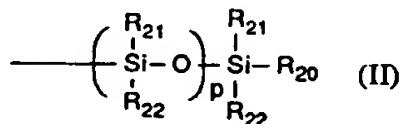
R_a $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkenyl oder Phenyl,

R_w $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl und

R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder Phenyl

bedeuten; oder

die Reste R_1 unabhängig voneinander eine Gruppe G-II bedeuten, wobei II eine Gruppe der Formel

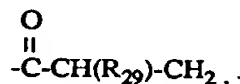
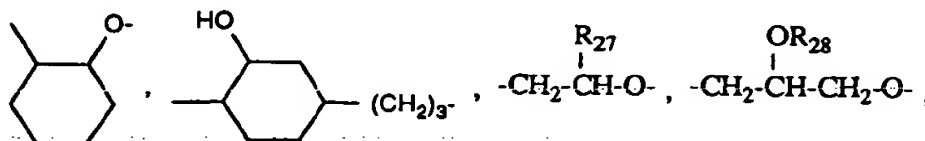


ist

und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:

$-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{O}-R_{26}-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-$, $-(\text{CH}_2)_q-\text{CO}-\text{X}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-$,



$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{Y}-(\text{CH}_2)_q-$,

worin q und r unabhängig voneinander 1-4 und p 0-50 sind,

R_{26} C_1 - C_{12} -Alkylen, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet,

R_{27} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_6 - C_8 -Cycloalkyl, Phenyl, C_2 - C_{13} -Alkoxymethyl, C_6 - C_9 -Cycloalkoxymethyl oder Phenoxyethyl bedeutet,

R_{28} eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,

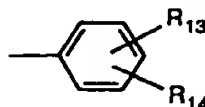
R_{29} Wasserstoff oder Methyl ist,

X -O- oder $-\text{NR}_{23}-$ bedeutet, worin R_{23} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder eine Gruppe $-(\text{CH}_2)_3$ -G-II oder $-(\text{CH}_2)_3$ -O-G-II bedeutet,

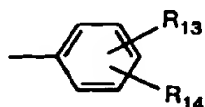
Y -O- oder $-\text{NH}-$ bedeutet,

R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy bedeuten; und

R_{12} Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe der Formel



oder $-\text{OR}_{16}$ ist, vorzugsweise ist R_{12} eine Gruppe der Formel

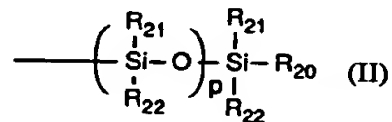


worin

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Chlor sind, und R_{16} Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder durch Sauerstoff unterbrochenes Alkyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

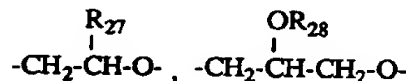
13. Verbindungen nach Anspruch 12, worin die Reste R_1 unabhängig voneinander Reste der Formel

$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{R}_y$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_x)\text{CH}_2\text{OR}_z$, $-\text{CH}_2\text{COR}_y$ oder $-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OR}_z$ bedeuten, wobei
 R_x $-\text{COR}_a$, $-\text{COOR}_w$ oder $-\text{SiR}_p\text{R}_q\text{R}_n$
 R_y $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$,
 R_7 $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkenyl}$, Benzyl, $-\text{COR}_a$ oder durch Sauerstoff unterbrochenes
 $\text{C}_1\text{-C}_{24}\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_{24}\text{-Hydroxyalkyl}$,
 R_8 $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-Alkenyl}$ oder Phenyl,
 R_w $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und
 R_p , R_q und R_r unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ bedeuten; oder
 R_1 eine Gruppe G-II bedeuten, wobei II eine Gruppe der Formel

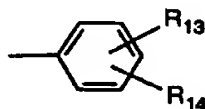


ist
und

G eine direkte Bindung oder eine zweiwertige Gruppe einer der folgenden Formeln ist:
 $-(\text{CH}_2)_q-$, $-(\text{CH}_2)_q\text{-O-}$, $-(\text{CH}_2)_q\text{-CO-X-(CH}_2)_r-$,



oder $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Y-(CH}_2)_q-$,
 worin q und r unabhängig voneinander 1, 2 oder 3 und p 0-50 sind,
 R_{27} Methyl, Phenyl, $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Alkoxymethyl}$ oder Phenoxyethyl bedeutet,
 R_{28} eine Gruppe der Formel G-II bedeutet,
 X und Y $-\text{O-}$ bedeuten,
 R_{20} , R_{21} und R_{22} unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$, Phenyl oder $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkoxy}$
 bedeuten; und
 R_{12} eine Gruppe der Formel



ist, worin
 R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder Chlor sind.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 81 0397

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 113 833 (CIBA GEIGY AG) 14. Oktober 1971 * Siehe Tabelle I, Seite 31, dritter Absatz und Beispiele *	1-11	G03C1/815
A	---	12-13	
X	US-A-4 826 978 (MILLIKEN RESEARCH CORPORATION) 2. Mai 1989 * Siehe Anspruch *	1-13	
X	DE-A-1 241 451 (J. R. GEIGY AG) 1. Juni 1967 * Siehe Verbindungen 1 bis 108 und Spalte 11, Zeilen 54-61 *	1-11	
A	---	12-13	
X	DE-A-1 241 452 (J. R. GEIGY AG) 1. Juni 1967 * Siehe Spalte 4, letzter Absatz bis Spalte 14 und Spalte 17, Zeilen 6-13 *	1-11	
A	---	12-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
X	CH-A-480 090 (CIBA AG) 15. Dezember 1969 * Siehe Spalte 6, Zeilen 25-55 und Beispiele *	1-11	
A	---	12-13	
X	CH-A-484 695 (CIBA AG) 13. März 1970 * Siehe Spalte 7, Zeilen 30-60 und Beispiele *	1-11	
A	---	12-13	
A	EP-A-0 057 160 (CIBA GEIGY AG) 4. August 1982 * gesamtes Dokument * & US-A-4 853 471 (D,A)	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			G03C C07D
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 13 OKTOBER 1992	
		Prober GUILLEMOIS F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 150 (01.91) (P040)